

Der Systembeobachter, ein Ansatz für komplexe chemisch- verfahrenstechnische Prozesse

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Otmar Lorenz

aus Sankt Blasien

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Manfred Hampe

Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Luft

Tag der Einreichung: 14.03.2003

Tag der mündlichen Prüfung: 04.06.2003

Darmstadt 2003

D 17

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Leiter der Produktionsgruppe „Prozessregelung und –optimierung“ in der Siemens Axiva GmbH & Co. KG, hervorgegangen aus Zentralforschung und Engineering des ehemaligen Hoechst-Konzerns.

Herrn Professor Dr.-Ing. Manfred Hampe, dem Leiter des Fachgebietes Thermische Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Darmstadt, gilt mein besonderer Dank für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit. Herrn Professor Dr.-Ing. Gerhard Luft danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. Ludwig Böhm für die freundschaftliche und kontinuierliche Motivation, für die zahlreichen Diskussionen und die kontinuierliche Förderung meiner Arbeit.

Herrn Dr. Norbert Schadler danke ich für seine Unterstützung und den steten Ansporn zur Fertigstellung der Arbeit.

Mein spezieller Dank geht an meine ehemaligen Kollegen Dr. Thomas Tauchnitz und Dipl.-Ing. Thomas Brunnengräber für die Vielzahl von Hinweisen und fachlichen Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit wesentlich beigetragen haben, sowie die Durchsicht des Manuskriptes.

Allen Kollegen möchte ich für die das gute Klima und die stete Bereitschaft zur Diskussion und Hilfestellung danken.

Zu guter letzt gebührt mein Dank meiner Lebensgefährtin Frau Dr. Anna Wasmer, die mich während der Zeit großartig unterstützt hat und ohne die diese Arbeit so nicht zustande gekommen wäre.

Schließlich bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mich immer unterstützt und nie unter Druck gesetzt haben.

Lorsch, im Juni 2003

Otmar Lorenz

Inhaltsverzeichnis**Formelzeichen und Bezeichnungen..... III**

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Zielsetzung	4
2	Stand des Wissens.....	7
2.1	Begriffsbestimmung	7
2.2	Linearer Beobachterentwurf.....	8
2.3	Nichtlinearer Beobachterentwurf	9
2.4	Anwendung von Beobachtern	13
2.5	Modellbildung von Polymerisationsprozessen	15
2.6	Fazit	16
3	Prinzip des Systembeobachters	19
4	Entwurf des Systembeobachters	29
4.1	Entwicklung des Polymerisationsmodells	30
4.1.1	Polymerisationsverfahren	30
4.1.2	Entwicklung der Modellstruktur.....	33
4.1.3	Modell des Polymerisationsreaktors.....	38
4.1.4	Modell des Nachreaktors	67
4.1.5	Modell des Dispergiermittelkreislaufs.....	68
4.1.6	Modell der Messgeräte	69
4.1.7	Modell der Stoffdaten.....	73
4.2	Entwurf der Modellrückführung.....	74
5	Realisierung des Systembeobachters	91
5.1	Simulationsmodell des Beobachters.....	91
5.2	Implementierung des Beobachters in der Produktionsanlage.....	92
5.3	Ergebnisse des Systembeobachters.....	97
5.3.1	Ergebnisse zur Stabilität und Konvergenz.....	115
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	117
7	Literaturverzeichnis	121

A	Anhang.....	131
A-1	Berücksichtigung des Realgasgesetzes	131
A-2	Sättigungsdampfdruck des Dispergiermittels.....	133
A-3	Löslichkeiten der Stoffe im Dispergiermittel.....	134
A-3.1	Löslichkeit von Ethylen im Dispergiermittel.....	134
A-3.2	Löslichkeit von 1-Buten im Dispergiermittel	135
A-3.3	Löslichkeit von Wasserstoff im Dispergiermittel.....	137
A-3.4	Löslichkeit von Stickstoff im Dispergiermittel	138
A-4	Dichten im Gasraum.....	140
A-5	Dichten der Flüssigkeiten.....	140
A-6	Realgasfaktoren.....	145
A-7	Molmassen.....	145
A-8	Stoffübergangsparameter	146
A-9	Kinetische Konstanten.....	146
A-10	Katalysatoraktivität.....	147
A-11	Naturkonstanten und Umrechnungsfaktoren.....	150
A-12	Umformulierung der Modellgleichungen in Zustandsraumdarstellung	151

Formelzeichen und Bezeichnungen

Das Symbolverzeichnis ist so aufgebaut, dass sich in der ersten Spalte das Symbol, in der zweiten die Maßeinheit und in der dritten Spalte die Erklärung dazu befindet. Vektoren und Matrizen sind fett gedruckt.

Abkürzungen:

CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor
GP	Gas-Phase
M	Monomer
P_n^*	Wachsendes Polymermolekül mit dem Polymerisationsgrad n
PE	Polyethylen
PE-HD	High Density Polyethylen
PE-LLD	Linear Low Density Polyethylen
PE-MD	Medium Density Polyethylen
PE-VLD	Very Low Density Polyethylen
SISO	Single Input Single Output
STHD	Stirred Tank Heavy Diluent

Lateinische Buchstaben:

A	$[m^2]$	Phasengrenzfläche
$[Al]$	$[kmol \cdot m^{-3}]$	Stoffmengenkonzentration des Aluminiumalkyls
A, B		Kettenübertragungskonstanten (diese enthalten die Elementarkonstanten des Reaktionsschemas)
c_{Cat}	$[kmol \cdot m^{-3}]$	Katalysatorgehalt im Reaktor (n_{Cat} / V_L)
c_{Al}	$[kmol \cdot m^{-3}]$	Konzentration des Aluminiumalkyls im Reaktor
c_i	$[kmol \cdot m^{-3}]$	Konzentration der Stoffkomponente i
$c_{i,G}$	$[kmol \cdot m^{-3}]$	Konzentration der Komponente i in der Gasphase
$c_{i,G}^*$	$[kmol \cdot m^{-3}]$	Konzentration der Komponente i in der gasseitigen Grenzschicht Gas/Flüssigkeit
$c_{i,L}$	$[kmol \cdot m^{-3}]$	Konzentration der Komponente i in der Flüssigphase
$c_{i,L}^*$	$[kmol \cdot m^{-3}]$	Konzentration der Komponente i in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht Gas/Flüssigkeit
D_i	$[m^2 \cdot h^{-1}]$	Diffusionskoeffizient der Komponente i durch die Phasengrenze
f, g		Zustands- und Ausgangsgleichung
f		Katalysatoreffektivität ($0 < f \leq 1$)

f_0		Effektivität des Katalysators zum Zeitpunkt des Eintretens in den Reaktor
f_2		Faktor für den Einfluss des 1-Butens auf die Aktivität
f_3		Faktor für den Einfluss des Wasserstoffs auf die Aktivität
f_{Al}		Faktor für den Einfluss des Cokatalysators auf die Aktivität
f_T		Faktor für den Einfluss der Temperatur auf die Aktivität
G_{SP}		Gasanteil in der Suspension
G_A		Gasanteil in der ausfließenden Suspension
H		Rückführmatrix
H_i	[Pa]	Henry Konstante
KA	[kg·kmol ⁻¹]	Katalysator-Produktivität
L	[%]	Stand der Suspension im Reaktor
k_Z	[h ⁻¹]	Alterungskonstante
$k_L a$	[h ⁻¹]	Volumetrische Stoffübergangszahl
$(k_L a)_i$	[h ⁻¹]	Volumetrische Stoffübergangszahl der Komponente i
$k_{i,G}$	[m·h ⁻¹]	Stoffübergangskoeffizient der Komponente i in der Gasphase
$k_{i,L}$	[m·h ⁻¹]	Stoffübergangskoeffizient der Komponente i in der Flüssigphase
k_p	[m ³ ·kmol ⁻¹ ·h ⁻¹]	Wachstumskonstante der Polymerisationsreaktion
$k_p f$	[m ³ ·kmol ⁻¹ ·h ⁻¹]	Katalysatoraktivität
m	[kg]	Masse
$\dot{m}_{i,G,E}$	[kg·h ⁻¹]	Gasförmiger Eingangsmassenstrom der Komponente i
$\dot{m}_{i,L,E}$	[kg·h ⁻¹]	Flüssiger Eingangsmassenstrom der Komponente i
$\dot{m}_{i,S,E}$	[kg·h ⁻¹]	Fester Eingangsmassenstrom der Komponente i
M_i	[kg·kmol ⁻¹]	Molmasse der Komponente i
MFR	[g/10min]	Schmelz-Index (Melt-Flow-Rate) nach DIN EN ISO1113
MFR_{Korn}	[g/10min]	Schmelz-Index am Katalysatorkorn nach DIN EN ISO1113
$MFR_{Reaktor}$	[g/10min]	Schmelz-Index des Stoffgemischs im Reaktor
$[M_1]$	[kmol·m ⁻³]	Stoffmengenkonzentration des Ethylens
$[M_2]$	[kmol·m ⁻³]	Stoffmengenkonzentration des 1-Butens
$[M_3]$	[kmol·m ⁻³]	Stoffmengenkonzentration des Wasserstoffs
n_{Cat}	[kmol]	Stoffmenge des Katalysators im Reaktor
n_G	[kmol]	Stoffmenge im Gasraum
n_L	[kmol]	Stoffmenge in der Flüssigkeit
n_S	[kmol]	Stoffmenge im Feststoff
n_i	[kmol]	Stoffmenge der Komponente i

$\dot{n}_{i,E}$	[kmol·h ⁻¹]	Pro Zeiteinheit durch Strömung einfließende Stoffmenge der Komponente <i>i</i>
$\dot{n}_{i,A}$	[kmol·h ⁻¹]	Pro Zeiteinheit durch Strömung abfließende Stoffmenge der Komponente <i>i</i>
$\dot{n}_{i,Diff}$	[kmol·h ⁻¹]	Pro Zeiteinheit durch Diffusion zu- bzw. abgeführte Stoffmenge der Komponente <i>i</i>
$\dot{n}_{i,Rk}$	[kmol·h ⁻¹]	Pro Zeiteinheit durch Reaktion gebildete bzw. verbrauchte Stoffmenge der Komponente <i>i</i>
$n_{i,G,Rk}$	[kmol·h ⁻¹]	Stoffstrom der Komponente <i>i</i> von der Gasphase in die Flüssigphase
$\dot{n}_{G,E}$	[kmol·h ⁻¹]	Summe der gasförmigen Eingangsstoffströme
$\dot{n}_{G,A}$	[kmol·h ⁻¹]	Summe der gasförmigen Ausgangsstoffströme
\dot{n}_{GL}	[kmol·h ⁻¹]	Summe des Stoffstromes durch Transfer von Gas nach flüssig
$\dot{n}_{i,G,E}$	[kmol·h ⁻¹]	Gasförmiger Eingangsstoffstrom der Komponente <i>i</i>
$\dot{n}_{i,G,A}$	[kmol·h ⁻¹]	Gasförmiger Ausgangsstoffstrom der Komponente <i>i</i>
$\dot{n}_{i,GL}$	[kmol·h ⁻¹]	Stoffstrom der Komponente <i>i</i> durch Transfer vom Gas in die Flüssigkeit
$\dot{n}_{L,E}$	[kmol·h ⁻¹]	Summe der flüssigen Eingangsstoffströme
$\dot{n}_{L,A}$	[kmol·h ⁻¹]	Summe der flüssigen Ausgangsstoffströme
\dot{n}_{LS}	[kmol·h ⁻¹]	Stoffstrom durch Reaktion von flüssig nach fest
$\dot{n}_{i,L,E}$	[kmol·h ⁻¹]	Flüssiger Eingangsstoffstrom der Komponente <i>i</i>
$\dot{n}_{i,L,A}$	[kmol·h ⁻¹]	Flüssiger Ausgangsstoffstrom der Komponente <i>i</i>
$\dot{n}_{i,LS}$	[kmol·h ⁻¹]	Stoffstrom der Komponente <i>i</i> durch Transfer vom Gas in die Flüssigkeit
$\dot{n}_{S,E}$	[kmol·h ⁻¹]	Summe der festen Eingangsstoffströme
$\dot{n}_{S,A}$	[kmol·h ⁻¹]	Summe der festen Ausgangsstoffströme
$\dot{n}_{i,S,E}$	[kmol·h ⁻¹]	Fester Eingangsstoffstrom der Komponente <i>i</i>
$\dot{n}_{i,S,A}$	[kmol·h ⁻¹]	Fester Ausgangsstoffstrom der Komponente <i>i</i>
p	[Pa]	Gesamtdruck des Gasgemisches
$p_{i,G}$	[Pa]	Partialdruck des Gases <i>i</i> in der Gasphase
$p_{i,G}^*$	[Pa]	Partialdruck des Gases <i>i</i> in der gasseitigen Grenzschicht
P_n		Mittlerer Polymerisationsgrad
P_{Korn}		Mittlerer Polymerisationsgrad des Makromoleküls
$P_{Reaktor}$		Mittlerer Polymerisationsgrad des Gemischs im Reaktor
$P_{n,m}^*$	[kmol]	Stoffmenge der aktiven Zentren
$P_{n,m,l}^*$	[kmol]	Stoffmenge der aktiven Zentren vom Typ 1

$P_{n,m,2}^*$	[kmol]	Stoffmenge der aktiven Zentren vom Typ 2
R	[J/(mol·K)]	Allgemeine Gaskonstante
R_G	[kg·h·m ³]	Widerstand gegen die Gasabsorption (gasseitig)
R_L	[kg·h·m ³]	Widerstand gegen die Gasabsorption (flüssigkeitsseitig)
R_S	[kg·h·m ³]	Widerstand gegen den Transport zur Katalysatoroberfläche
R_V	[kg·h·m ³]	Widerstand gegen Porendiffusion und Reaktion am Katalysatorpartikel
RZA	[kg·m ⁻³ ·h ⁻¹]	Raum-Zeit-Ausbeute
v_i	[kmol·m ⁻³ ·h ⁻¹]	Volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit des Stoffes i
r_l		Copolymerisationsparameter, Mayo-Lewis-Parameter
S_i		Sättigungskonzentration der Komponente i
t	[h]	Zeit
T	[K]	Temperatur
T_l	[h]	Zeitkonstante
u		Eingangsgrößen
V	[m ³]	Reaktionsvolumen
V_R	[m ³]	Volumen des Reaktors
V_G	[m ³]	Volumen der Gasphase im Reaktor
V_{Gk}	[m ³]	Volumen des Gaskühlers
\dot{V}_A	[m ³ ·h ⁻¹]	Volumenstrom der ausfließenden Suspension
$V_{i,G}$	[m ³]	Teilvolumen der Komponente i in der gasförmigen Phase
$\dot{V}_{G,A}$	[m ³ ·h ⁻¹]	Volumenstrom der gasförmigen Ausgangsstoffe
V_L	[m ³]	Volumen der Flüssigphase im Reaktor
$V_{i,L}$	[m ³]	Teilvolumen der Komponente i in der flüssigen Phase
$\dot{V}_{L,A}$	[m ³ ·h ⁻¹]	Volumenstrom der flüssigen Ausgangsstoffe
$\dot{V}_{LS,A}$	[m ³ ·h ⁻¹]	Volumenstrom der flüssigen und festen Ausgangsstoffe
V_S	[m ³]	Volumen der Feststoffphase im Reaktor
V_{Susp}	[m ³]	Volumen der Suspension im Reaktor
$V_{i,S}$	[m ³]	Teilvolumen der Komponente i in der festen Phase
$\dot{V}_{S,A}$	[m ³ ·h ⁻¹]	Volumenstrom der festen Ausgangsstoffe
x		Zustandsgrößen
\hat{x}		Geschätzte Zustandsgrößen
x_i		Stoffmengenanteil des Komponente i in der Gasphase
y		Ausgangsgrößen
\hat{y}		Geschätzte Ausgangsgrößen
\tilde{y}		Schätzfehler

y_i	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Flüssigkeit
Z_i	Realgaskonstante der Komponente i

Griechische Buchstaben:

Δ_L	[m]	Grenzschichtdicke (flüssige Seite)
ρ	[kg·m ⁻³]	Dichte
ρ_{Korn}	[kg·m ⁻³]	Dichte am Katalysatorkorn
$\rho_{Reaktor}$	[kg·m ⁻³]	Dichte des Stoffgemischs im Reaktor
$\rho_{i,G}$	[kg·m ⁻³]	Dichte der Komponente i in der gasförmigen Phase
$\rho_{i,L}$	[kg·m ⁻³]	Dichte der Komponente i in der flüssigen Phase
$\rho_{i,S}$	[kg·m ⁻³]	Dichte der Komponente i in der festen Phase
τ	[h]	Mittlere Verweilzeit
λ_i	[mol·kg ⁻¹ ·Pa ⁻¹]	Löslichkeitskoeffizient
ν_i		Stöchiometrische Zahl der Komponente i an der Reaktion

Indizes:

A	Ausgangsgröße
Al	Aluminiumalkyl
E	Eingangsgröße
G	Gasphase (<u>G</u> as-Phase)
Gk	Gaskühler
GL	Phasengrenze Gas-Flüssig (<u>G</u> as- <u>L</u> iquid)
i	Stoffkomponente i
Cat	Katalysator
L	flüssige Phase (<u>L</u> iquid-Phase)
LS	Phasengrenze Flüssig-Fest (<u>L</u> iquid- <u>S</u> olid)
m	Anzahl der Komponenten
P	Polymer
R	Reaktor
Rk	Verbrauch bzw. Transfer
S	feste Phase (<u>S</u> olid-Phase)
0	Grund- oder Anfangszustand
1	Stoffkomponente Ethylen
2	Stoffkomponente 1-Buten
3	Stoffkomponente Wasserstoff
4	Stoffkomponente Inerte

5	Stoffkomponente Dispergiermittel ¹
—	Mittelwertstrich
^	Beobachtergrößen
·	Zeitliche Ableitung
*	Grenzschicht
~	Abweichungen zwischen realen Prozessgrößen und Beobachtergrößen

¹ Dispergiermittel: Die Reaktion wird in einem Gemisch aus gesättigten Kohlenwasserstoffen durchgeführt. In diesem Prozess wird ein Leichtbenzin, überwiegend bestehend aus Hexan eingesetzt.

1 Einleitung

Angesichts zunehmender Globalisierung und des damit verbundenen steigenden Wettbewerbs sieht sich nicht nur die chemisch-verfahrenstechnische Industrie mit immer neuen Herausforderungen konfrontiert. Die Erfolge der Vergangenheit haben die Grundlage für einen stetig zunehmenden Anspruch an Eigenschaften und Qualität der hergestellten Produkte gelegt. So müssen immer neue „maßgeschneiderte“ Produkte mit immer spezielleren Eigenschaftskombinationen in einer konstant hohen Qualität flexibel, schnell, sicher, umweltbewusst und kostengünstig entwickelt und hergestellt werden.

Dies resultiert in immer komplexer werdenden verfahrenstechnischen Prozessen, bei denen in einer Folge von chemischen und physikalischen Einzelschritten eine Menge von Roh- und Hilfsstoffen in ein wertvolleres Produkt umgewandelt wird. Dessen Qualität wird wesentlich durch stoffliche Eigenschaften charakterisiert und zu einem großen Teil durch den Prozess selbst, d. h. durch seine Gestaltung und Prozessführung bestimmt. Oft handelt es sich bei diesen Prozessen um „*offene Systeme*“, die über Zu- und Abflüsse mit der Umgebung in Verbindung stehen. So werden beispielsweise Roh- und Hilfsstoffe kontinuierlich einem Reaktor zugeführt, während das Produkt den Reaktor verlässt. Gleichzeitig können Wärmeverluste und Leckagen auftreten. Durch diese Zu- und Abflüsse ist der verfahrenstechnische Prozess ständigen Störungen von außen unterworfen. Diese Störungen unterliegen zeitlichen Schwankungen, die z. B. durch unterschiedliche Fahrweise der Prozesse zur Herstellung dieser Rohstoffe (z. B. Cracker) bedingt sein können. Deshalb stellt sich in der Regel kein stationärer Zustand ein, sondern es finden permanent Übergangsprozesse statt. Eine zusätzliche Dynamik entsteht durch kontinuierlich ablaufende Produktumstellungen bedingt durch eine sich ständig laufend Nachfrage nach unterschiedlichen Produkten. Die Prozessführung stellt daher bei diesen Prozessen eine der größten Herausforderungen in der Produktion dar.

1.1 Problemstellung

Um komplexe chemisch-verfahrenstechnische Prozesse optimal beherrschen und eine stabile Fahrweise sowie eine hohe Reproduzierbarkeit der hergestellten Produkte gewährleisten zu können, welche die geforderten Produkteigenschaften bzw. Qualitätsmerkmale in engen Grenzen konstant hält, sind zu jedem Zeitpunkt genaue Kenntnisse des Prozesszustands und der daraus resultierenden Produkteigenschaften erforderlich. Während eine Reihe wichtiger Prozessparameter über spezielle Hardwareeinrichtungen (Sensoren) kontinuierlich und praktisch verzögerungsfrei gemessen werden können, lassen sich Qualitätskenngrößen oft gar nicht oder zumindest nur sehr unzulänglich messen. Messungen sind aufgrund von Störgrößen oft ungenau und die Messwerte sind z. B. aufgrund zeitintensiver Laboruntersuchungen nur selten und mit großen Verzögerungen (Totzeiten) verfügbar. Während bei Systemen im stationären

Zustand leicht messbare Größen wie Temperaturen, Drücke, Mengenströme und einzelne Produktkennwerte (z.B. Dichte) für die Prozesskontrolle und -führung unter Umständen ausreichen, ist bei komplexeren dynamischen Vorgängen die Kenntnis der aktuellen Prozesszustände und damit der Qualitätskenngrößen des gerade entstehenden Produktes unabdingbare Voraussetzung.

Aus diesem Grund gewinnen in der chemisch-verfahrenstechnischen Industrie die prozessbegleitende Simulation auf der Basis dynamischer Prozessmodelle und modellgestützter Verfahren für die Auslegung und Führung komplexer Prozesse zunehmend an Bedeutung [Marquardt,1]. Kernstück dieser Verfahren sind mathematische Prozessmodelle, die detailliert das dynamische Prozessverhalten von der Bilanzierung bis zu Wachstumsprozessen einzelner Partikel beschreiben und eine Beziehung zwischen den Parametern des Produktionsprozesses und den Qualitätskenngrößen der Produkte herstellen. Mit diesen Modellen lassen sich parallel zum laufenden Prozess auch Prozessgrößen berechnen, die messtechnisch nicht oder nur mit erheblichem Aufwand bestimmt werden können.

Die mit Hilfe von Modellen ermittelten Ergebnisse können verwendet werden, um die Funktionen der Prozessführung komplexer verfahrenstechnischer Systeme zu verbessern. Durch genauere Kenntnis der aktuellen Prozesszustände kann gezielter auf Abweichungen der Qualitätskenngrößen der entstehenden Produkte reagiert und so das Ziel einer innerhalb vorgegebener Grenzen konstant hohen Produktqualität besser und effizienter erreicht werden.

Da verfahrenstechnische Prozesse in der Regel „*offene Systeme*“ darstellen, die ständigen Störungen von außen unterliegen, die nicht alle im Prozessmodell vorhergesehen und erfasst werden können, und weil davon ausgegangen werden muss, dass ein Modell, sei es aus mangelnder Kenntnis, Zeit-, Rechen- oder Kostenaufwand, die Wirklichkeit nie ganz exakt und vollständig nachbilden kann, ergeben sich in der Regel Abweichungen zwischen den im mitlaufenden Modell berechneten Werten und den tatsächlichen Mess- und Analyseergebnissen. Deshalb ist eine ständige Korrektur des mitlaufenden Modells erforderlich. Diese Aufgabe wird durch die so genannte Modellrückführung übernommen, einen mathematischen Algorithmus, mit dessen Hilfe das mitlaufende Prozessmodell so beeinflusst (korrigiert) werden kann, dass ausgewählte Größen des Modells mit den tatsächlich Prozessgrößen übereinstimmen. Ein Prozessmodell in Verbindung mit der Modellrückführung (Korrektur) wird in der Systemtheorie „*Beobachter*“ (auch Zustandsschätzer) genannt, da es die Beobachtung nicht messbarer Systemgrößen wie z.B. der Dichte von Polymerpartikeln in einem Polymerisationsreaktor erlaubt.

Der gegenwärtige Stand der Beobachteransätze erfordert mathematische Modelle geringer Komplexität [Gilles,2]. In erster Linie dürfen die Modelle nicht von zu hoher dynamischer Ordnung sein, da sonst der Berechnungsaufwand zu hoch wird. Weiterhin setzen die meisten Entwurfsverfahren eine beschränkte strukturelle Komplexität voraus. Häufig müssen die verwendeten Modelle linear sein und dürfen

weder algebraische Zwangsbedingungen noch partielle Differentialgleichungen enthalten [Gilles,2].

Diesen Forderungen stehen in der Praxis immer komplexer werdende verfahrenstechnische Prozesse gegenüber, die durch mehrere Ein- und Ausgangsgrößen, eine große Anzahl an Stoffkomponenten mit unterschiedlichen Stoffdaten sowie Transportansätze, Reaktionskinetiken, Reaktionsapparate und eine starke Eigendynamik charakterisiert sind. Die mathematischen Modelle dieser Prozesse stellen dementsprechend Mehrgrößensysteme mit ausgeprägtem nichtlinearen Charakter und hoher Systemordnung dar, die durch eine starke Abhängigkeit (Verkopplung) der Prozessgrößen untereinander charakterisiert sind. Auf Bilanzen und chemisch-physikalischen Gleichungen basierende Modelle sind daher für chemisch-verfahrenstechnische Prozesse aufgrund der Komplexität und Nichtlinearität der Prozessabläufe oder mangels physikalischer Kenntnisse über den Prozess häufig nicht oder nur bedingt verfügbar. Zudem ist der rechentechnische Aufwand zur Lösung komplexer mathematischer Modelle sehr hoch. Um diese nichtlinearen Modelle für modellbasierte Techniken handhabbar zu machen, werden sie oft linearisiert und die Ordnung der Gleichungssysteme reduziert. In den resultierenden vereinfachten Modellen sind oft wesentliche Informationen nicht mehr enthalten, was zu einer eingeschränkten Gültigkeit der erreichten Lösungen führt. All dies führt dazu, dass kaum geeignete dynamische Prozessmodelle für den Einsatz im operativen Betrieb vorhanden sind.

Auch für den Entwurf der Modellrückführung stehen für lineare Prozesse in der Literatur ausreichend Methoden zur Verfügung. Für nichtlineare Prozesse, wie beispielsweise die Polymerisation, gibt es dagegen keine allgemeingültigen Ansätze. Existierende Verfahren basieren in der Regel auf bestimmten Formen des mathematischen Prozessmodells und weisen starke Restriktionen beispielsweise in Bezug auf die Systemordnung, die Anfangsbedingungen, die Art der Nichtlinearität, die Struktur oder notwendigen Transformationsbedingungen auf. Dies macht die Anwendung dieser Methoden für komplexe verfahrenstechnische Prozesse äußerst aufwändig und praktisch nicht mehr handhabbar.

Betrachtet man die in der Literatur beschriebenen modellgestützten Verfahren, zu denen auch die klassischen Beobachterverfahren zählen, vom Blickwinkel der integralen Problemlösung (Verfahren, Aufwand, praktische Umsetzung), lässt sich zusammenfassend feststellen, dass sie für komplexe verfahrenstechnische Prozesse kaum oder nur eingeschränkt anwendbar sind, obwohl die dadurch erzielbaren Vorteile bezüglich Produktqualität, Sicherheit und Produktionskosten unbestritten sind [Gilles,2; Schuler3,4,5]. Durch eine in [Takatsu,6] vorgestellte Untersuchung wird dies eindrucksvoll untermauert.

Aus dieser Situation heraus besteht akuter Handlungsbedarf zur Erarbeitung eines ganzheitlichen Beobachteransatzes, bei dem die Modellrückführung durch Integration zusätzlichen Prozesswissens optimal auf das Prozessmodell abgestimmt ist, der

gleichzeitig aber auch bei komplexen Systemen noch handhabbar ist und sich unter wirtschaftlich vertretbarem Aufwand umsetzen lässt.

1.2 Zielsetzung

Vor diesem Hintergrund ist die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, einen neuen Ansatz zum Beobachterentwurf zu entwickeln, der die oben genannten Defizite beseitigt und so einen Beitrag zur Beseitigung der oben genannten Hindernisse für den Einsatz moderner modellgestützter Prozessführungsmethoden in der Praxis leistet. Der zu entwickelnde Ansatz muss interdisziplinär und dazu ausgelegt sein, umfangreiches Wissen über die komplexen physikalisch-chemischen Zusammenhänge, die Reaktionsmechanismen, Einflüsse auf die Polymereigenschaften, Mess- und Analyseverfahren und Prozessführungsmethoden aus verschiedenen Wissensgebieten zu berücksichtigen und zu integrieren.

Entsprechend den zuvor genannten Schwachstellen müssen dabei die nachfolgend genannten Punkte berücksichtigt werden. Bei dem zu entwickelnden Verfahren muss davon ausgegangen werden, dass Modelle z.B. aufgrund von Ungenauigkeiten oder durch unerwartete Störungen die Wirklichkeit nie ganz exakt abbilden können. Durch Berücksichtigung zusätzlichen Prozesswissens z.B. über die komplexen physikalisch-chemischen Zusammenhänge, die Reaktionsmechanismen, Einflussfaktoren auf die Produkteigenschaften, die eingesetzten Mess- und Analyseverfahren sowie Prozessführungsstrategien des betrachteten Prozesses soll der zu entwickelnde Beobachteransatz in der Lage sein, Abweichungen zwischen Prozessmodell und realem Prozess und deren Ursachen zu erkennen und durch entsprechende Eingriffe nach dem Verursacherprinzip zu korrigieren. Dies kann neben einer Korrektur der Prozessgrößen auch die automatische Anpassung des zugrunde liegenden Prozessmodells und seiner Parameter beinhalten.

Darüber hinaus soll der zu entwickelnde Ansatz für komplexe nichtlineare verfahrenstechnische Prozesse ausreichend genau, gleichzeitig aber wirtschaftlich durchführbar und praktikabel in der Anwendung sein.

Durch den gewählten Ansatz soll eine ganzheitliche Betrachtung und Entwicklung von Prozessmodell und Modellrückführung als „Gesamtsystem“ unterstützt und so die gezielte Reduktion der Komplexität ohne den Verlust relevanter Informationen ermöglicht werden. Entscheidend Voraussetzung hierfür sind in erster Linie ein gutes physikalisches Prozessverständnis und die Vertrautheit mit Methoden der Modellbildung.

Der zu entwickelnde ganzheitliche Beobachteransatz soll am Beispiel eines komplexen chemisch-verfahrenstechnischen Prozesses angewendet und in einem Produktionsbetrieb realisiert werden. Hierdurch sollen insbesondere auch die geforderte Hand-

habbarkeit und Praxistauglichkeit des Ansatzes demonstriert werden, was eine der wesentlichen Anforderungen an das zu entwickelnde Verfahren darstellt.

Die vorliegende Dissertation gliedert sich damit in die nachfolgend beschriebenen Teile.

Im Rahmen der Arbeit wird zunächst der Stand des Wissens in Bezug auf existierende Lösungsansätze beim Entwurf nichtlinearer Beobachter und auf die Modellbildung von Polymerisationsprozessen dargestellt. Diese werden hinsichtlich ihrer Einsetzbarkeit und Relevanz für das Vorhaben analysiert und bewertet.

Aus den so erlangten Ergebnissen wird im nächsten Schritt ein Ansatz für einen integrierten Beobachter entwickelt, der über die Berücksichtigung zusätzlichen Prozesswissens und eine stärkere Verzahnung von mathematischem Prozessmodell und Modellrückführung eine gezielte Reduktion der Komplexität ermöglicht und so die zuvor beschriebenen Defizite existierender Beobachterverfahren aufhebt.

Das entwickelte Verfahren zum Beobachterentwurf wird am Beispiel der Suspensionspolymerisation von Ethylen nach dem Ziegler-Verfahren (Basell Hostalen Ziegler-Slurry-Process) durchgeführt und validiert. Bei dem betrachteten Prozess handelt es sich um eines der wichtigsten Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyethylen hoher Dichte, das durch die Firma Basell weltweit betrieben und lizenziert wird. Der Entwurf des nichtlinearen (System-) Beobachters beinhaltet zunächst die Modellierung des betrachteten Prozesses zur Suspensionspolymerisation von Ethylen. Dieses muss neben einer vollständigen dynamischen Beschreibung der Prozesselemente auf der Grundlage der Bilanzierung des Polymerisationsreaktors und des Suspensionsmittelkreislaufs die Reaktionskinetik, Stoffübergänge und den Teilchenbildungsprozess im Mikroreaktor für den geforderten Arbeitsbereich hinreichend genau beschreiben. Im nächsten Schritt muss das für die Modellrückführung benötigte Prozesswissen erfasst und über geeignete Mechanismen in geeigneter Form aufbereitet und gegebenenfalls in Bezug auf die enthaltene Komplexität reduziert werden. Dieser Schritt führt direkt in den Entwurf der Modellrückführung über.

Abschließend wird die praktische Realisierung des entworfenen Systembeobachters und seine Integration in eine industrielle Großanlage beschrieben sowie die im realen Betrieb der Anlage erzielten Ergebnisse vorgestellt.

Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick.

2 Stand des Wissens

2.1 Begriffsbestimmung

Die Verfahrenstechnik befasst sich als Ingenieurwissenschaft mit der Erforschung, Entwicklung und dem Betrieb aller Verfahren, die Stoffe nach Art, Eigenschaften und Zusammensetzungen gezielt verändern. Eine solche Stoffumwandlung, die die Herstellung eines gewünschten Produktes aus Roh- und Hilfsstoffen zum Ziel hat, erfordert eine Vielzahl von einzelnen Schritten. Diese zweckgerichtete Verknüpfung von physikalischen, chemischen, biologischen und informationstechnischen Vorgängen, die Stoffe nach Art, Eigenschaften und Zusammensetzung gezielt verändern, wird als verfahrenstechnischer Prozess oder als ein Verfahren bezeichnet [Marquardt,7]. Der Prozess läuft auf einer Anlage ab, die sowohl Apparate und Maschinen, in denen die Stoffumwandlung stattfindet, als auch alle sonstigen Geräte, wie beispielsweise die der Prozessleittechnik, umfasst. Die in einem Prozess auftretenden Prozessgrößen können grob in Prozesszustandsgrößen, Prozessparameter und Prozesskennwerte unterteilt werden. Die Prozesszustandsgrößen beschreiben den aktuellen Zustand eines Prozesses. Diese im Betrieb veränderlichen Größen werden mit technischen Mitteln beeinflusst. Beispiele hierfür sind Größen wie Druck, Temperatur und Stoffmenge. Prozessparameter sind im Betrieb auftretende, veränderliche Größen. Sie ergeben sich aus der Rezeptur zur Herstellung eines bestimmten Produktes und sind für einen Produktionslauf festgelegte Größen. Prozesskennwerte sind technische Daten über die Anlage, wie Volumen eines Reaktors oder die Drehzahl eines Rührers.

Analog zum Prozesses werden auch bei den Produkten verschiedene Begriffe verwendet. Produkte werden durch Produkteigenschaften wie Verarbeitungsdaten und Festigkeitsdaten charakterisiert. Die Produkteigenschaften werden wiederum durch sog. Produktkennwerte wie beispielsweise Schmelzindex, Dichte, Farbwerte oder Durchschlagsfestigkeit beschrieben. Aus der Menge der Produktkennwerte werden besonders wichtige Kennwerte zur Beurteilung der Produktqualität herangezogen.

Ein wesentliches Hilfsmittel zur Bewältigung von Aufgabenstellungen in der Verfahrenstechnik ist die Modellierung und Simulation. Als Modellierung wird hier eine zielorientierte Abbildung der Realität durch Abstraktion bezeichnet. Unter einem Modell wird ein Satz von Gleichungen verstanden, deren Lösung das Verhalten des Prozesses wiedergibt. In Zusammenhang mit der Modellierung von Prozessen unterteilt man die oben genannten Prozessgrößen auch in Eingangs-, Ausgangs-, und Messgrößen. Die Eingangsgrößen wirken von der Umgebung auf den Prozess. Man kann sie weiter in Stell- und Störgrößen unterteilen. Stellgrößen können dabei im Gegensatz zu Störgrößen vom Anlagenfahrer oder einer Regelung gezielt beeinflusst werden. Störgrößen sind nicht beeinflussbar und können in der Regel nicht gemessen werden.

2.2 Linearer Beobachterentwurf

Im Folgenden Abschnitt wird der lineare Beobachter nach Luenberger vorgestellt, da er die Grundlage für die meisten Ansätze zum Entwurf nichtlinearer Beobachter bildet. Der Beobachterentwurf geht auf Arbeiten des amerikanischen Wissenschaftlers D.G. Luenberger [8, 9] zurück. Nach ihm wurde ein dynamisches System benannt, das Prozesszustandsgrößen aus leicht zugänglichen Messgrößen schätzt. Dieses System wird nach seinem Erfinder als Luenberger-Beobachter oder Zustandsbeobachter bezeichnet (Abb. 2-1).

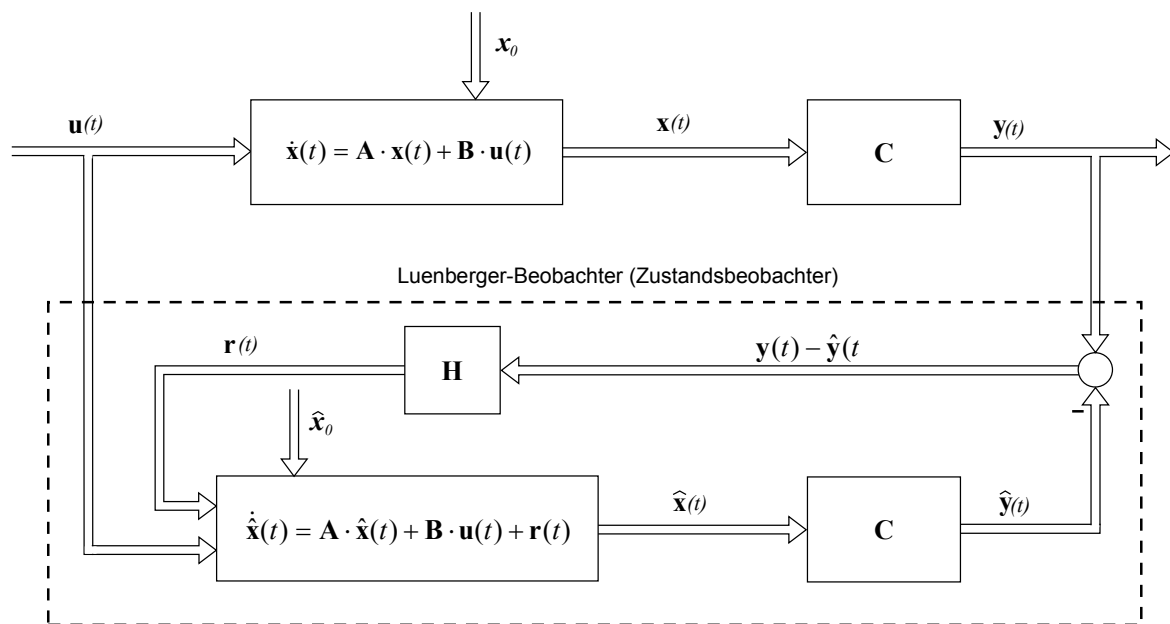


Abb. 2-1: Struktur des Zustandsbeobachters nach Luenberger

Der Luenberger-Beobachter ist ein Beobachter für Prozesse, die sich durch ein lineares Verhalten ausreichend genau beschreiben lassen. Voraussetzung ist, dass die den Prozess beschreibenden Systemgleichungen (2-1) und (2-3) bekannt sind.

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}(t) + \mathbf{B} \cdot \mathbf{u}(t) \quad (2-1)$$

$$\mathbf{y}(t) = \mathbf{C} \cdot \mathbf{x}(t) \quad (2-2)$$

Die mathematische Beschreibung des Luenberger Beobachters erfolgt nach Föllinger [10] durch folgendes Gleichungssystem:

$$\dot{\hat{\mathbf{x}}}(t) = \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{x}}(t) + \mathbf{B} \cdot \mathbf{u}(t) + \mathbf{r}(t) \quad (2-3)$$

$$\hat{\mathbf{y}}(t) = \mathbf{C} \cdot \hat{\mathbf{x}}(t) \quad (2-4)$$

Der Eingangsvektor $\mathbf{u}(t)$ wird dem Prozess und dem Prozessmodell zugeführt, um den Zustandsvektor $\hat{\mathbf{x}}(t)$ zu berechnen. Der Zustandsvektor wird aber nicht nur vom Eingangsvektor $\mathbf{u}(t)$ bestimmt, sondern hängt auch vom jeweiligen Anfangszustand $\mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0$ des Prozesses ab. Dieser ist in der Regel nicht bekannt, weshalb es unmöglich ist, am Prozessmodell den Anfangszustand \mathbf{x}_0 einzustellen. Dies ist neben den Modellunsicherheiten der Grund, warum sich der geschätzte Zustand $\hat{\mathbf{x}}(t)$ des Prozessmodells von dem realen Zustand $\mathbf{x}(t)$ des Prozesses unterscheiden wird. Um diese Abweichung zu beheben, wird zunächst aus dem Schätzvektor $\hat{\mathbf{x}}(t)$ mit (2-4) der zugehörige Ausgangsvektor $\hat{\mathbf{y}}(t)$ gebildet. In diesem Vektor werden die Ausgänge zusammengefasst. Danach wird dieser mit dem Messvektor $\mathbf{y}(t)$ verglichen und die Differenz $\mathbf{y}(t) - \hat{\mathbf{y}}(t)$ über eine Verstärkungsmatrix \mathbf{H} auf die Ableitungen der Zustandsgrößen zurückgeführt. Fasst man die Gleichungen zusammen, so erhält man

$$\dot{\hat{\mathbf{x}}}(t) = (\mathbf{A} - \mathbf{H} \cdot \mathbf{C}) \cdot \hat{\mathbf{x}}(t) + \mathbf{B} \cdot \mathbf{u}(t) + \mathbf{H} \cdot \mathbf{y}(t) \quad (2-5)$$

Die Matrix \mathbf{H} sollte dann so gewählt werden, dass der Schätzfehler $\mathbf{y}(t) - \hat{\mathbf{y}}(t)$ gegen Null strebt. Aus diesem Grund wird die Differentialgleichung für den Schätzfehler gebildet:

$$\dot{\tilde{\mathbf{x}}}(t) = \dot{\mathbf{x}}(t) - \dot{\hat{\mathbf{x}}}(t) = (\mathbf{A} - \mathbf{H} \cdot \mathbf{C}) \cdot \tilde{\mathbf{x}}(t) \quad (2-6)$$

Hierbei handelt es sich um eine homogene Differentialgleichung. Mit Hilfe geeigneter Verfahren (Polvorgabe oder Riccati-Entwurf, vgl. Föllinger [10]) können die Eigenwerte der Dynamikmatrix $(\mathbf{A} - \mathbf{H} \cdot \mathbf{C})$ des Beobachters dann so platziert werden (in der komplexen Halbebene links der j-Achse), dass $\tilde{\mathbf{x}}(t)$ gegen Null strebt. Man kann den Beobachter also als Prozessmodell auffassen, das durch den Schätzfehler $\tilde{\mathbf{x}}(t)$ an das reale Prozessverhalten angepasst wird.

2.3 Nichtlinearer Beobachterentwurf

Die in der Literatur beschriebenen Ansätze zum Entwurf von Beobachtern für nichtlineare Systeme lassen sich im Wesentlichen in folgende Gruppen unterteilen:

- Beobachterentwurf durch Linearisierungsansätze

- Anwendung bekannter Verfahren der Analyse und Synthese nichtlinearer Systeme
- Beobachterentwurf durch Systemtransformation
- Beobachterentwurf durch Systemeinbettung
- Lösen von der bekannten Beobachterstruktur und Berechnung der Zustände mit anderen Mitteln
- Adaptive-, Fuzzy- und Neuronale Beobachter

Im Folgenden werden die wichtigsten Verfahren der einzelnen Gruppen aufgeführt und kommentiert.

Beim **Beobachterentwurf durch Linearisierungsansätze** wurde versucht, die leicht zugängliche und anwendbare lineare Theorie auf nichtlineare Systeme zu übertragen. Dies erscheint immer dann sinnvoll, wenn die nichtlineare Struktur des Systems teilweise oder ganz vernachlässigt oder vereinfacht werden kann. Dies ist beispielsweise dann möglich, wenn ein Prozess sich ständig in der Umgebung eines Arbeitspunktes befindet oder sich um eine bekannte Systemtrajektorie bewegt. Dann ist es üblich, statt der nichtlinearen Zustandsbeschreibung dessen Linearisierung im Arbeitspunkt oder um eine Systemtrajektorie zu betrachten. Zu diesem linearisierten System kann dann ein linearer Beobachter entworfen werden. Diese Beobachter bezeichnet man auch als *Arbeitspunktbeobachter*. Zeitz [11,12], Böcker, Hartmann, Zwanzig [13] schlagen hierzu verschiedene Verfahren vor. Eine Erweiterung ist die von Baumann und Rugh [14] vorgestellte Methode der sogenannten *Erweiterten Linearisierung* (extended linearization). Hierbei werden die Systemgleichungen nicht nur um einen einzigen Arbeitspunkt, sondern um jeden Punkt einer repräsentativ im Zustandsraum gelegenen Menge von Arbeitspunkten linearisiert und zu jeder Linearisierung ein linearer Beobachter entworfen. Gibt es dann ein Kriterium, mit dessen Hilfe entschieden werden kann, in der Nähe welches Arbeitspunktes sich die zu rekonstruierende Systemtrajektorie gerade befindet, kann eventuell der entsprechende lineare Beobachter eingesetzt werden. Dieses Verfahren wird auch als *Umschaltverfahren* oder *gain-scheduling-Verfahren* bezeichnet. Nachteil des Verfahrens ist die begrenzte lokale Gültigkeit sowie die Tatsache, dass bei Störungen und Modellfehlern die Funktion des Beobachters nicht garantiert werden kann [Wang,15].

Die zweite Gruppe nichtlinearer Beobachterverfahren setzt sich aus **Anwendungen der Ljapunov-Theorie** und der **Theorie strukturvariabler Systeme** (variable-structure systems) zusammen. Die häufig verwendete direkte Methode von Ljapunov wird erstmals von Thau [16] zum Beobachterentwurf für eine spezielle Systemklasse verwendet, bei der das vorgegebene System in der Form eines durch Nichtlinearitäten gestörten, linearen, zeitinvarianten Systems zu schreiben ist. Kou, Elliott und Tarn [17] erweitern diese Methode um weitere Systemklassen. Insgesamt werden mit den Ljapunov-Methoden lediglich Bedingungen für einen bestimmten Ansatz formuliert.

Nach Hartmann [18] sind sie selten konstruktiv und wenig geeignet, das allgemeine nichtlineare Beobachtungsproblem zu analysieren. Im Allgemeinen ist der lineare Anteil des mathematischen Modells verlässlich, während die Nichtlinearitäten nur „ungefähr“ stimmen. Unter dieser Annahme, dass der lineare Anteil des Systems bekannt, aber die gesamte Systemstruktur bezüglich des nichtlinearen Terms variabel ist, können mit Hilfe der Theorie für strukturvariable Systeme (kurz VSS-Techniken) Beobachter konstruiert werden, deren Entwurf sich am zugrundeliegenden linearen System orientiert. Diese verwenden den nichtlinearen Systemanteil nicht explizit, sondern lediglich Aussagen über seine Größenordnung bzw. seine mögliche Struktur. Walcott, Corless, Zak [19] stellen für die oben genannte Klasse nichtlinearer Systeme mit einer ähnlichen Struktur ein auf der VSS-Theorie basierendes Beobachterentwurfsverfahren vor. Schwierig gestaltet sich bei diesen Verfahren das Auffinden der Funktionen für den nichtlinearen Anteil. Die Anwendung solcher Beobachter ist nur in äußerst speziellen Fällen möglich.

Der allen bisher vorgestellten Methoden gemeinsame Nachteile besteht in der Vernachlässigung oder qualitativen Behandlung der Nichtlinearitäten. Dadurch bleiben wesentliche Informationen über das vorgegebene System unberücksichtigt. Um diesen Mangel zu beseitigen, haben Bestle und Zeitz [20] sowie Krener und Isidori [21] unabhängig voneinander die Methode des Beobachterentwurfs durch **Systemtransformation** vorgeschlagen. Ziel dieses Vorgehens ist es, das vorgegebene nichtlineare System mit Hilfe geeigneter Koordinatentransformation in eine in Bezug auf die Konstruktion von Beobachtern einfachere Form zu überführen. Wie bei linearen Systemen lassen sich auch bei nichtlinearen Systemen sog. Normalformen einführen, die sich durch besondere Eigenschaften auszeichnen. Hierdurch ergeben sich Matrizen mit einer einfachen Systematik in den Elementen. Für die Beobachtersynthese ist die nichtlineare Beobachternormalform von besonderer Bedeutung. In ihr hängen alle Nichtlinearitäten nur noch von den Messgrößen und den Eingangsgrößen, nicht jedoch von den Zustandsgrößen ab. Damit lassen sich die nichtlinearen Einflüsse im Beobachter leichter kompensieren. Im Allgemeinen liegen nichtlineare Systeme nicht in dieser speziellen Form vor, sondern müssen in diese transformiert werden. Dann kann in transformierten Koordinaten ein Beobachter entworfen werden, und die Modellrückführung in Originalkoordinaten wird durch Anwendung der inversen Transformation berechnet. Die von Krener und Isidori angegebenen notwendigen und hinreichenden Bedingungen für die Existenz solcher Transformationen für den Fall einer skalaren Messgleichung $y(t)$ wurden in weiterführenden Arbeiten von Krener und Respondek [22] sowie Xia, Goa [23] und Keller [24] verallgemeinert. Weitere Ergebnisse zum Entwurf nichtlinearer Beobachter durch Transformation und eine Verallgemeinerung auf Systeme mit mehreren Eingängen findet man beispielsweise in Birk, Zeitz [25], Deza [26] und Lilge [27]. Beobachter auf Basis der Normalformen werden auch als Normalformbeobachter bezeichnet. Leider liegt es in der Natur technischer Systeme, dass ihre Zustandsdarstellung nie auf Matrizen in Beobachternormalform führt und die geeigneten Transformationen, mit denen diese Form erreicht

wird, sind nicht immer möglich. Bei einigen Arbeiten sind zusätzlich die Ableitungen der Eingänge gefordert worden. Auch die Robustheit dieser Beobachter ist nach Wang [15] fragwürdig. Aufgrund der erheblichen Probleme bei der Bestimmung der Transformation ist die Anwendung der genannten Verfahren auf spezielle Systeme beschränkt [Hartmann,18].

Bei der Methode der **Systemeinbettung** wird versucht, aus der Messfunktion zusätzlich Information zu erzeugen, diese in Form von Differentialgleichungen zu codieren und damit den Zustandsraum des Beobachtersystems gegenüber dem des zu beobachtenden Systems zu erweitern. Damit besitzt der Zustandsvektor des Beobachters \hat{x} eine höhere Dimension als der Zustand des Orginalsystems x . Man spricht dann von Einbettungsbeobachtern. Eine besonders einfache Situation liegt vor, wenn Beobachter und System die gleiche Dimension haben und für die Ausgangsfunktion $g(x)$ die identische Abbildung verwendet wird, d.h. $\hat{y} = \hat{x}$. Ein solcher Beobachter heißt *Identitätsbeobachter*. Ansätze hierzu wurden von Gauthier, Hammouri und Kupka [28], Hou, Busawon und Saif [29], Back und Seo [30] sowie Varga, Moreno und Zeitz [31] entwickelt. Die Beobachterentwurfsmethode mittels Einbettung des vorgegebenen Systems ist im Allgemeinen mit einem erheblichen analytischen Aufwand verbunden und damit aus praktischer Sicht nicht besonders attraktiv. Der Grundgedanke bei einem auf Ciccarella, Della Mora und Germani [32] sowie Gauthier, Hammouri und Othmann [33] zurückgehenden Verfahren zum Beobachterentwurf besteht darin, eine konstante Verstärkung in der Modellrückführung zu verwenden und diese so zu wählen, dass die möglicherweise in $f(x,u,t)$ auftretenden Nichtlinearitäten für das dynamische Verhalten des Beobachters keine wesentliche Rolle mehr spielt. Da dieses Verfahren zu betragsmäßig großen Einträgen in der Rückführungsmatrix führt, bezeichnet man diese Beobachter auch als *High-Gain-Beobachter*.

Eine weitere Herangehensweise zur Beobachtung nichtlinearer Systeme **löst sich von der bekannten Beobachterstruktur**, bestehend aus parallelem Modell des Prozesses und Ausgangsfehlerrückführung. Hierzu wird von Schönwandt [34] ein Verfahren vorgestellt, das aus mehrfacher Integration der Messgrößen Approximationen der Zustände zu diskreten Zeitpunkten bestimmt. Problematisch an diesem Verfahren ist die Angabe einer eindeutige Beziehung, mit der sich die Systemzustände aus Kenntnis der Messgrößen und ihren zeitlichen Ableitungen berechnen lassen. Von Zimmer [35] wird ein weiteres Verfahren vorgestellt, das die Bestimmung der Zustände auf die Lösung eines Optimierungsproblems zurückführt, indem ein Gütefunktional, das die Differenz zwischen gemessener und geschätzter Ausgangsgröße bewertet, in einem bestimmten Zeitintervall minimiert wird. Die Ergebnisse werden durch Simulationen nachgewiesen.

Neben den bisher genannten Verfahren existieren in jüngerer Vergangenheit noch Arbeiten von Boldin [36], Jadbabaie [37], Strobl [38,39], Straub [40] und Schröder [41] auf den Gebieten der **adaptiven Systeme**, **neuronalen Netze** und **Fuzzy Logik**. Die Verfahren basieren teilweise auf der Kompensation der Nichtlinearitäten, die

exakt beschrieben werden müssen. In der Praxis ist dies jedoch schwierig, weshalb sich die Identifikation und Isolierung vom linearen Teil als problematisch erweist. Bei der Identifikation des nichtlinearen Teils durch Neuronale Netze kommt erschwerend die Dimensionierung der Eingänge des neuronalen Netzes und die Verfügbarkeit der Daten hinzu. Auch diese Verfahren garantieren keine Konvergenz und können zu Stabilitätsproblemen führen. Die Robustheit gegenüber Modellfehlern ist fragwürdig.

2.4 Anwendung von Beobachtern

Seit 1978 werden Beobachter zur Überwachung, Fehlerdiagnose und Prozessführung verwendet. Es sei erwähnt, dass den zahlreichen theoretischen Untersuchungen und Veröffentlichungen wenig realisierte Anwendungen in der Verfahrenstechnik gegenüberstehen. Gründe hierfür sind im Wesentlichen im Fehlen geeigneter Prozessmodelle bzw. in der zeitaufwendigen und teuren Modellentwicklung und dem Fehlen geeigneter theoretischer Methoden zu suchen. Im Folgenden wird eine Zusammenstellung von Anwendungen gegeben, die jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

Erste Anwendungen von Beobachtern wurden in der Luft- und Raumfahrt gefunden. Bei Flugzeugen liegt die Verwendung nichtlinearer Beobachter nahe, weil lineare mathematische Modelle erst durch Linearisierung der Bewegungsgleichungen gewonnen werden. Mit Hilfe eines nichtlinearen Beobachters werden in Seidel [42] der Nickwinkel, Anstellwinkel und Bahnwinkel eines Flugzeugs geschätzt. Die Abhängigkeit des linearen Beobachters vom Arbeitspunkt wird häufig durch Umschalten der Parameter teilweise aufgehoben, womit eine Reihe von Nachteilen verbunden sind: Eine als Umschaltkriterium geeignete Messgröße muss vorhanden sein; es müssen genügend Arbeitspunkte ausgewählt werden, um den Flugbereich zu überdecken; beim Umschalten muss der Beobachter mit geeigneten Startwerten versehen werden, um Einschwingvorgänge zu vermeiden. Mit Hilfe eines linearen Zustandsbeobachters werden bei Schmidt [43] der Seilwinkel und dessen Ableitung geschätzt und einem Dämpfungsregelkreis zur Verfügung gestellt, um die angehängte Last eines Brückenkranes ohne seitliche Schwingungsbewegungen am Ziel abzusetzen. Erste einfache Beobachteransätze in der Chemie sind in Eckelmann [44] und Zeitz [11] zu finden. Mit Hilfe eines einfachen Modells dritter Ordnung wird ein Zustandsbeobachter nach Luenberger zur Schätzung des Wärmestroms, der Aufdampftrate und des Ortes der Austauschzone entworfen. Der Beobachter wird in Verbindung mit einem Riccati-Regler zur Regelung einer Destillationskolonne verwendet [Eckelmann,44]. Ausgehend vom Beispiel eines chemischen Reaktors werden die Aufgabenstellung, der Entwurf sowie einige Anwendungen nichtlinearer Beobachter mit konzentrierten Parametern in Zeitz [11] erläutert, wobei sich diese Ausführungen überwiegend auf einen einfachen Rührkesselreaktor zweiter Ordnung beziehen. El Madbouly [45] setzt 1984 einen Luenberger-Beobachter zur Erkennung von Messfehlern in Kraftwerken

ein. Bei Knickarmrobotern werden zur Verbesserung des dynamischen Verhaltens bei hohen Bahngeschwindigkeiten lineare dezentrale Störgrößenbeobachter von Neumann [46] eingesetzt, die jeweils für jedes der 6 Gelenke Reibung und Koppelkräfte schätzen und für eine Linearisierung und Entkopplung sorgen. In Hasenjäger [47] wird ein nichtlinearer Zustandsbeobachter am Beispiel der Antriebstechnik gezeigt, der durch geeignete Erweiterung des nichtlinearen Modells neben den Zustandsgrößen auch unbekannte Störgrößen und Parameter schätzen kann. Ein einfaches Beispiel wird von Guo [48] mit der Parametrierung von linearen Beobachtern eines invertierten Pendels demonstriert. Die Anwendung von Konstruktion und Einsatz von Schätzmethoden für chemische Prozesse wird in Bachmann [49] am Beispiel der Regelung eines Polymerisationsreaktors und zur frühzeitigen Erkennung des Einsetzens einer chemischen Reaktion erläutert. Neuere Anwendungen sind im Maschinenbau zu finden. Strobl [39] befasst sich mit der Identifikation von nichtlinearen mechatronischen Antriebssystemen. Der Ansatz basiert auf der Approximation unbekannter Nichtlinearitäten in einer bestimmten Klasse nichtlinearer Systeme unter Verwendung Neuronaler Netze. Der Beitrag von Frank [50] gibt einen Allgemeinen Überblick über die Verfahren der Fehlerdiagnose an Anlagenteilen von automatisierungstechnischen Prozessen. Neben den klassischen signalgestützten Verfahren werden auch die modernen modellgestützten Verfahren eingesetzt. Eine Reihe von Übersichtsaufsätzen zum Thema mit verschiedenen Anwendungen aus dem Bereich der Prozessindustrie wurden von Schuler, Kreitner, Wozny und Gilles in [3, 51, 52, 53, 54-60] veröffentlicht. In seiner Habilitationsschrift veröffentlichte Zeitz [12] eine grundlegende Arbeit über die Beobachtbarkeit von chemischen Reaktoren und den Entwurf nichtlinearer Zustandsschätzer, wobei nichtlineare Zustandsschätzer zur Bestimmung der Zustandsgrößen bei chemischen Reaktoren entwickelt wurden. Polymerisationsreaktionen werden hierbei nicht speziell behandelt. Schuler [61] und Papadopoulou [62] verwendeten zur Schätzung der Zustandsgrößen eines diskontinuierlichen Polymerisationsreaktors ein Erweitertes Kalman Filter. Sie bestimmten die Temperatur, die Konzentrationen und die Molmassenverteilung. Die Zustandsschätzung von Polymerisationsreaktoren wurde auch von MacGregor [63] behandelt und am Beispiel einer Emulsions-Polymerisation angewendet. Zur on-line Überwachung einer diskontinuierlichen Lösungs-Polymerisation von Methylmethacrylat haben Ellis [64] und Kwon [65] ein Erweitertes Kalman Filter entwickelt und simuliert. Schuler und Schmidt [58] haben über modellgestützte Messungen in chemischen Reaktoren einen allgemein gehaltenen Übersichtsartikel verfasst. Die modellgestützte Messung wird hier mit Hilfe der Kalman-Filter und Überwachungstechnik durchgeführt, wobei Bio- und Polymerisationsreaktoren als Anwendungsbeispiel verwendet worden sind. Gagnon und MacGregor [66] haben auf die Styrol-Butadien-Copolymerisation ein Erweitertes Kalman Filter angewendet. Seine Veröffentlichung behandelt die Modellierung von Zustandsgrößen zur Berücksichtigung von Verunreinigungen, die Zustandsschätzung einer kontinuierlichen Emulsions-Polymerisation und die Auswahl eines optimalen Satzes von Sensoren.

Drei nichtlineare Zustandschätzer sind bei der Emulsions-Polymerisation von Styrol-Butadien-Kautschuk von Kozub-MacGregor [67] untersucht und verglichen worden. Im Bereich der Polymerisationsverfahren sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass sich keines der genannten Beispiele in der industriellen Praxis durchgesetzt hat.

2.5 Modellbildung von Polymerisationsprozessen

Am Beginn des Beobachterentwurfs steht die theoretische Analyse des Polymerisationsprozesses mit dem Ziel der systemtheoretischen Modellierung, um beispielsweise die Eigenschaften des produzierten Polymeren und letztlich die Wirtschaftlichkeit des Polymerisationsprozesses voraussagen und optimieren zu können. Aufgrund der unterschiedlichen Polymerisationsprozesse existiert eine Fülle an Informationen in der Literatur, die mit Blick auf das vorliegende Problem untersucht wurden. Über die wichtigsten Publikationen zu der in dieser Arbeit behandelten Ziegler-Polymerisation von Ethylen wird ein kurzer Überblick vermittelt.

Die Suspensionspolymerisationen mit Ziegler-Katalysatoren zur Herstellung von Polyethylen stellen komplexe Prozesse dar. In diesen Prozessen laufen sowohl physikalische als auch chemische Teilprozesse ab, die bekannt sein müssen, um einen Beobachter entwickeln zu können. Im Gegensatz zu vielen anderen Polymerisationsprozessen gibt es für die Ziegler-Polymerisation kein allgemein akzeptiertes Modell.

Physikalisch chemische Untersuchungen an diesem Prozess wurden vor allem in der Industrie durchgeführt. Erste Arbeiten von Keii [68] und Boor [69] berichten über die Beschreibung experimenteller Ergebnisse, ohne auf einzelne Teilprozesse oder Parameterabhängigkeiten der Polymerisation näher einzugehen.

Grundlegende Arbeiten zur Ziegler-Polymerisation von Ethylen mit hochaktiven Katalysator-Systemen wurden erstmals von Böhm in [70-75] verfasst. Hier werden sowohl das Katalysator-System als auch Stofftransportphänomene bis hin zur Modellvorstellung für die Umwandlung des Katalysatorteilchens in ein Polymerteilchen beschrieben.

Auch auf wissenschaftlichem Gebiet wurden eine Reihe von Arbeiten durchgeführt, um diesen Prozess in Teilprozesse zu zerlegen und durch Modellvorstellungen zu verstehen. Gesamtprozess und Teilprozesse wurden von Ray [76] am Beispiel der radikalischen Polymerisation in Lösung und Emulsion sowie der Ziegler-Natta Polymerisation in Gasphase beschrieben. McAuley, MacGregor und Hamielec beschreiben in McAuley [77] ein kinetisches Modell zur Copolymerisation von Ethylen in der Gasphase unter Einsatz eines Ziegler-Natta Katalysatorsystems. Das Modell basiert auf der Beschreibung eines Mehrzentren-Katalysator-Modells und liefert Umsatzrate, Molekulargewicht und Copolymerzusammensetzung. Weitere Arbeiten hierzu existieren von McAuley, MacGregor, Hamielec und Xie [77-79]. Sie behandeln die Polymerisation von Ethylen in der Gasphase. Durch diese Arbeiten wurde eine breite Basis

aufgebaut, um den Gesamtprozess und seine Teilprozesse hinreichend genau zu verstehen.

Eine Zusammenfassung über die Entwicklung der verschiedenen Generationen von technischen Prozessen und Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyethylen und Polypropylen wurde in Böhm [80] veröffentlicht.

Die Modellierung weiterer Polymerisationsverfahren von Ethylen wie die Hochdruck-Polymerisation in einem Rohrreaktor zur Herstellung von Polyethylen niedriger Dichte wird von Kiparissides, Verros und MacGregor in Kiparissides [81] beschrieben. Das dynamische Prozessverhalten verschiedener Polymerisationsreaktoren modellierte Weickert in [82] entsprechend dem jeweiligen Anwendungszweck.

Aufbauend auf den Arbeiten von Ray diskutieren Shaffer und Ray in [83] spezielle Mechanismen bei der katalytischen Polymerisation von Ethylen, Propylen und 1-Hexen und leiten ein kinetisches Modell zur Schätzung des Polymerisationsgrades her.

2.6 Fazit

Die Analyse existierender Verfahren und Anwendungen im Stand des Wissens zeigt, dass es kein allgemein gültiges Verfahren für das Problem des nichtlinearen Beobachterentwurfs gibt, sondern vielmehr eine Reihe von Verfahren mit ganz spezifischen Anforderungen an das betrachtete System parallel existieren. Der gegenwärtige Stand der Beobachteransätze erfordert mathematische Modelle geringer Komplexität. Modelle dürfen nicht von zu hoher dynamischer Ordnung sein, da sonst der Berechnungsaufwand zu hoch wird. Häufig werden Methoden mit nur einer Messgröße formuliert und an einfachen Entwurfsmodellen erläutert [Schaffner,84]. Weiterhin setzen die meisten Entwurfsverfahren eine beschränkte strukturelle Komplexität voraus. Häufig müssen die verwendeten Modelle linear sein und dürfen weder algebraische Zwangsbedingungen noch partielle Differentialgleichungen enthalten. Für nichtlineare Mehrgrößensysteme höherer Ordnung, wie sie bei komplexen verfahrenstechnischen Prozessen vorliegen, ist der Entwurf mit erheblichem Aufwand verbunden, der auch durch den Einsatz von symbol-verarbeitenden Programmiersprachen wie Macsyma, Mathematica oder Reduce kaum reduziert werden kann. Die klassischen Ansätze berücksichtigen oft nicht die Anforderungen aus der Praxis. Sie sind meist nicht einfach anwendbar und ihre Voraussetzungen sind oft stark einschränkend und schwer interpretierbar [Engel,85].

Für die allgemeine Darstellung nichtlinearer zeitvarianter Zustandsgleichungssysteme ist das Problem des Beobachterentwurfs ungelöst [Röbenack,86]. Nach Birk [87] gilt für die Eigenschaften von Beobachter, je größer die Anzahl der Zustandsgrößen und je kleiner die Anzahl der Messgrößen ist, desto strenger sind die Bedingungen, desto größer ist der Entwurfsaufwand, desto komplizierter werden die Beobachter-

gleichungen und desto schlechter wird das Einschwingverhalten. Die meisten Verfahren lassen sich deshalb nur unter recht speziellen Voraussetzungen für nichtlineare Prozessmodelle anwenden.

Betrachtet man die in der Literatur beschriebenen modellgestützten Verfahren, zu denen auch die klassischen Beobachterverfahren zählen, vom Blickwinkel der integralen Problemlösung (Verfahren, Aufwand, praktische Umsetzung), lässt sich zusammenfassend feststellen, dass sie für komplexe verfahrenstechnische Prozesse kaum oder nur eingeschränkt anwendbar sind, obwohl die dadurch erzielbaren Vorteile bezüglich Produktqualität, Sicherheit und Produktionskosten unbestritten sind [Pickhardt,88]. Berücksichtigt man die oben gemachten Ausführungen, kann auch nicht verwundern, dass keine allgemein anerkannte Definition existiert, die festlegt, wann ein System in der allgemeinen nichtlinearen zeitvarianten Zustandsraumdarstellung mit konzentrierten Parametern als Beobachter zu bezeichnen ist [Röbenack,86; Zimmer,89; Hartmann,18].

Im Folgenden soll ein Ansatz für einen integrierten Beobachter entwickelt werden, der über die Berücksichtigung zusätzlichen Prozesswissens eine zusätzliche Dimension beim Beobachterentwurf einführt (Abb. 2-2). Durch eine ganzheitliche Betrachtung und damit stärkere Verzahnung von mathematischem Prozessmodell und Modellrückführung soll eine gezielte Reduktion der Komplexität ohne den Verlust relevanter Informationen ermöglicht und damit die zuvor beschriebenen Defizite existierender Beobachterverfahren aufgehoben werden. Entscheidende Voraussetzung hierfür sind in erster Linie ein gutes physikalisches Prozessverständnis und die Vertrautheit mit Methoden der Modellbildung.

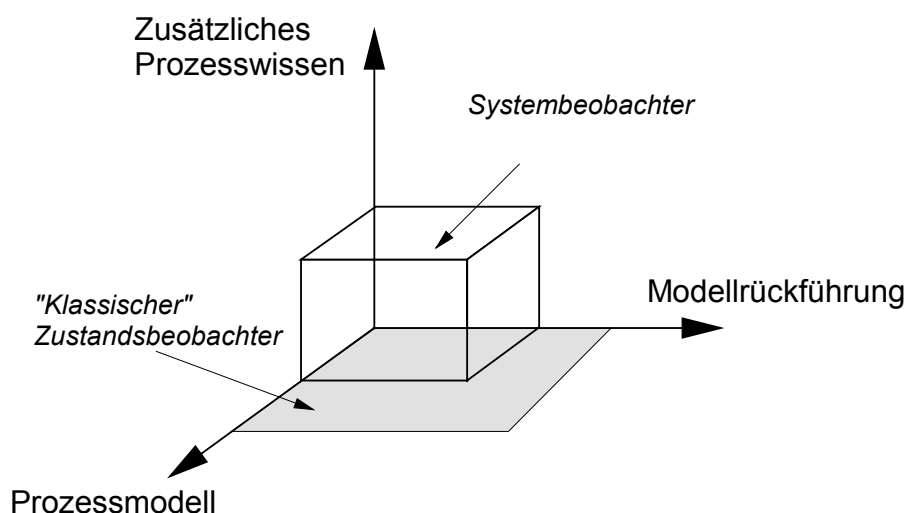


Abb. 2-2: Zusätzliches Prozesswissen als neue Dimension beim Beobachterentwurf

Wesentliche Anforderungen an den zu entwickelnden Beobachteransatz sind dabei eine gute Handhabbarkeit auch bei komplexen Systemen, eine breite Anwendbarkeit und Einfachheit der Implementierung.

3 Prinzip des Systembeobachters

Um den Ansatz des „Systembeobachters“ herzuleiten, wird zunächst der „klassische“ nichtlineare Zustandsbeobachter näher erläutert. Der „klassische“ nichtlineare Zustandsbeobachter besteht, wie in Abb. 3-1 dargestellt, aus dem Prozessmodell und der Modellrückführung.

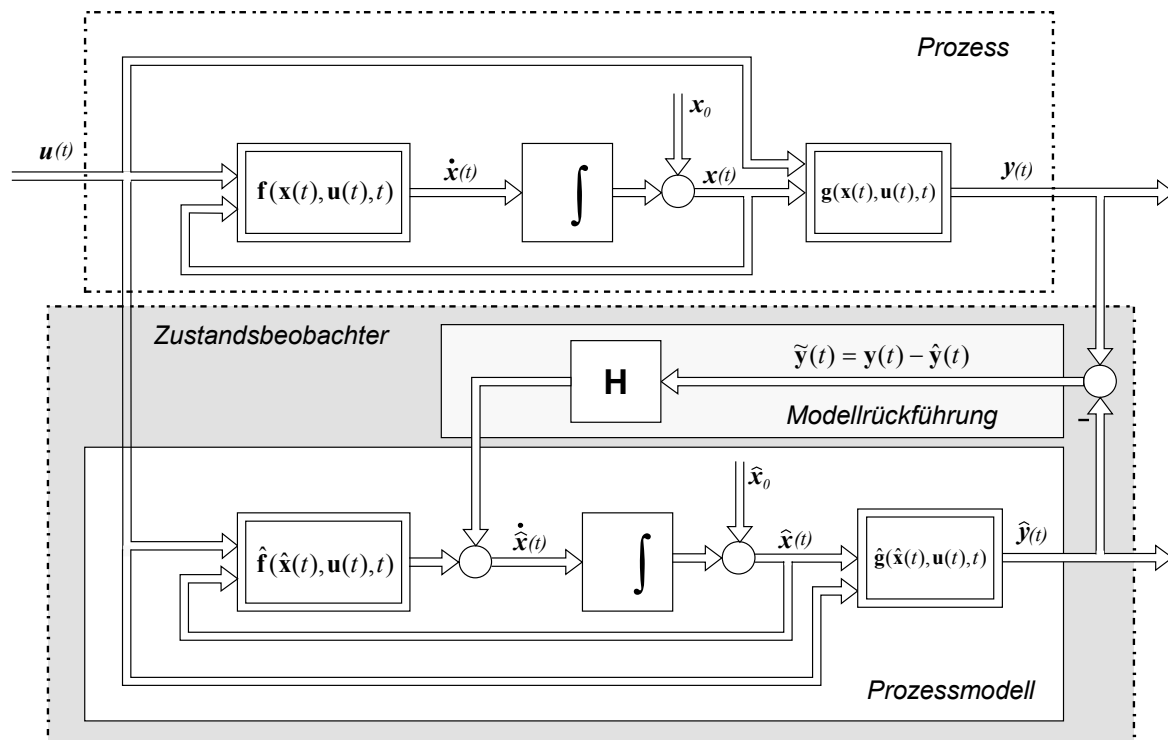


Abb. 3-1: Struktur des nichtlinearen Zustandsbeobachters

Das Prozessmodell soll parallel zum realen Prozess kontinuierlich und ohne Zeitverzögerung die aktuellen Prozessgrößen ermitteln.

Es besteht im Allgemeinen aus nichtlinearen, gekoppelten, differentiellen und algebraischen Gleichungen, in denen das Prozessverhalten bzw. die funktionalen Zusammenhänge zwischen den Prozessgrößen abgebildet sind. Diese ergeben sich aus der Bilanzierung der Phasen bezüglich Stoffmenge, Energie und Impuls, sowie aus Phasengleichgewichten, Transportansätzen, Zwangsbedingungen und diversen anderen Beziehungen. Enthalten die Prozessgrößen nur eine zeitliche Abhängigkeit, nicht aber eine örtliche, lässt sich der Prozess durch ein differential-algebraisches Gleichungssystem mit Differentialgleichungen in der Zeit beschreiben. Man spricht hierbei auch von dynamischen Systemen mit konzentrierten Parametern. Diese bilden den weiteren Betrachtungsgegenstand der Arbeit.

Gleichungssysteme zur Beschreibung von dynamischen Systemen mit konzentrierten Parametern nehmen die allgemeine Form [Schwarz,90; Isidori,91]

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), t) \quad (3-1)$$

$$\mathbf{y}(t) = \mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), t) \quad (3-2)$$

an. Die Differentialgleichung (3-1) wird als Zustandsdifferentialgleichung, die algebraische Gleichung (3-2) als Ausgangsgleichung bezeichnet. Eingangs-, Zustands- und Ausgangsgrößen bilden die Prozessgrößen. Der Vektor $\mathbf{u}(t)$ beinhaltet die Prozesseingangsgrößen. Der Vektor $\mathbf{x}(t)$ bezeichnet die Zustandsgrößen, seine Werte charakterisieren den Zustand des Systems. Der zeitliche Verlauf dieser Zustandsgrößen ergibt sich aus ihrem Anfangswert \mathbf{x}_0 und dem zeitlichen Verlauf der Eingangsgrößen. Die messbaren Größen werden im Folgenden im Vektor $\mathbf{y}(t)$ zusammengefasst und als Ausgangsgrößen des Systems bezeichnet.

Das resultierende Gleichungssystem (3-3) wird als das nichtlineare Zustandsraummodell des Prozesses (Systems) bezeichnet.

$$\sum_N \begin{aligned} \dot{\mathbf{x}}(t) &= \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), t) \quad ; \quad \mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0 \\ \mathbf{y}(t) &= \mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), t) \end{aligned} \quad (3-3)$$

Analog erhält man für das Prozessmodell des nichtlinearen Zustandsbeobachters als „Abbild“ des Prozesses folgende Gleichungen (die Verwendung des Symbols ‘ $\hat{\cdot}$ ’ kennzeichnet im Weiteren die Beobachtergrößen):

$$\sum_N \begin{aligned} \dot{\hat{\mathbf{x}}}(t) &= \hat{\mathbf{f}}(\hat{\mathbf{x}}(t), \mathbf{u}(t), t) \quad ; \quad \hat{\mathbf{x}}(t_0) = \hat{\mathbf{x}}_0 \\ \hat{\mathbf{y}}(t) &= \hat{\mathbf{g}}(\hat{\mathbf{x}}(t), \mathbf{u}(t), t) \end{aligned} \quad (3-4)$$

Bei der „klassischen“ Beobachterstruktur werden die Modellrückführungen stets additiv auf das Prozessmodell aufgeschaltet.

$$\sum_N \begin{aligned} \dot{\hat{\mathbf{x}}}(t) &= \hat{\mathbf{f}}(\hat{\mathbf{x}}(t), \mathbf{u}(t), t) + \mathbf{H} \cdot (\mathbf{y}(t) - \hat{\mathbf{y}}(t)) \quad ; \quad \hat{\mathbf{x}}(t_0) = \hat{\mathbf{x}}_0 \\ \hat{\mathbf{y}}(t) &= \hat{\mathbf{g}}(\hat{\mathbf{x}}(t), \mathbf{u}(t), t) \end{aligned} \quad (3-5)$$

Prozessmodell und Modellrückführung werden beim Entwurf des „klassischen“ Zustandsbeobachters als „entkoppelt“ betrachtet bzw. durch Experten der jeweiligen Fachdisziplinen (Chemie, Verfahrens- und Prozesstechnik) unabhängig voneinander

entwickelt. Dabei wird das Prozessmodell beim Entwurf der Modellrückführung als gegeben und exakt vorausgesetzt.

Die Struktur der Modellrückführung ist beim Zustandsbeobachter unabhängig vom betrachteten System fest vorgegeben. Eventuell auftretende Abweichungen $\tilde{y}(t) = y(t) - \hat{y}(t)$ zwischen dem realen Prozess und dem parallel mitlaufenden Modell werden über die Rückführmatrix \mathbf{H} additiv auf die Ableitungen aller Zustandsgrößen geschaltet. Dabei spielt es keine Rolle, welches die tatsächlichen Ursachen für das Auftreten der Abweichungen sind und aufgrund welcher Zusammenhänge sich diese ergeben. Das Prozessmodell wird durch die Modellrückführung nicht verändert, da beim Ansatz nach Luenberger davon ausgegangen wird, dass das vorgegebene Modell korrekt ist und Abweichungen zwischen Prozess und Modell durch unterschiedliche Anfangsbedingungen $\hat{\mathbf{x}}_0 \neq \mathbf{x}_0$ zustande kommen.

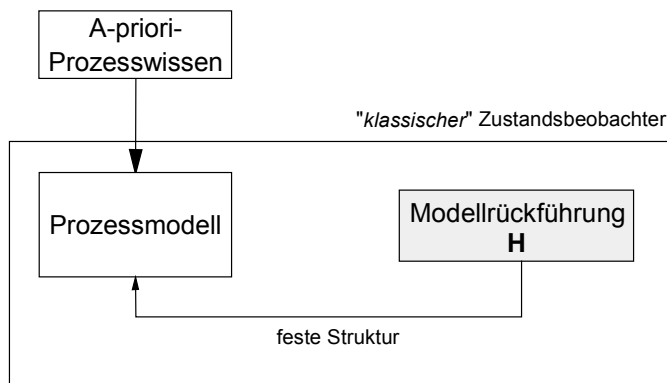


Abb. 3-2: Komponenten eines „klassischen“ Beobachters

Die existierenden Verfahren zum Beobachterentwurf befassen sich nur mit der Dimensionierung der Modellrückführung \mathbf{H} . Die einzelnen Komponenten h_{ij} der Rückführmatrix \mathbf{H} müssen so ausgelegt werden, dass die Dynamik des Prozessmodells in gewünschter Weise beeinflusst werden kann, in dem die Zustandsgrößen so korrigiert werden, dass die Abweichung der Zustandsgrößen $\mathbf{x}(t) - \hat{\mathbf{x}}(t)$ gegen Null konvergiert. Hierzu ist in der Regel eine Betrachtung der Dynamik des Prozessmodells ausreichend. Wissen um den Prozess selbst, wie z.B. die Art der Anwendung und die genauen physikalisch-chemischen Zusammenhänge, wird zur Korrektur der Zustandsgrößen nicht benötigt.

Die Dimensionierung der Rückführmatrix nach den klassischen Verfahren bedeutet bei komplexeren nichtlinearen Systemen höherer Ordnung, wie es z.B. der im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Polymerisationsprozess darstellt, einen erheblichen Aufwand. Für ein System mit 20 Zuständen und 6 Ausgängen ergeben sich $20 \text{ mal } 6 = 120$ Rückführungselemente der \mathbf{H} -Matrix, deren Bestimmung mit den existierenden Methoden einen erheblichen Aufwand bedeuten würde. Der dazu zu betreibende Aufwand wird deutlich, berücksichtigt man, dass in der Literatur heute meist Systeme mit einer

Ordnung kleiner als sechs betrachtet werden [Zeitz,12; Schaffner,84; Zeitz,11; Zimmer,92; Svaricek,93; Schwarz,94; Klatt,95]. Diese schnell steigende Komplexität führt dazu, dass die beschriebenen klassischen Entwurfsverfahren in der Praxis oft nicht mehr handhabbar sind, darüber hinaus stellt die Reduzierung der Modellrückführung auf die alleinige Korrektur der Zustandsgrößen eine Einschränkung dar, die den komplexen Abhängigkeiten der Prozessgrößen untereinander nicht gerecht wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb ein neuer Ansatz für den Beobachterentwurf vorgestellt. Im Gegensatz zu den klassischen Zustandsbeobachtern verwendet der hier vorgestellte Ansatz zusätzliches Prozesswissen beim Entwurf der Modellrückführung. Mit Hilfe dieses Prozesswissens werden Zusammenhänge zwischen entstandenen Abweichungen und den wesentlichen Eingangs-, Zustands- und Ausgangsgrößen sowie Modellparametern hergestellt und diese in die Rückführung integriert. Die Korrektur des Prozessmodells erfolgt dabei elementweise, und zwar an ausgesuchten physikalisch motivierten Stellen. Beispielsweise hat je nach vorliegendem System die Veränderung einer Eingangsgröße Einfluss auf mehrere Ausgangsgrößen, während über eine Zustandsgröße oft nur eine Ausgangsgröße gezielt beeinflusst werden kann. Durch die Integration dieses zusätzlichen Prozesswissens entsteht eine „intelligente“ Modellrückführung, die enger mit dem Prozessmodell verzahnt und besser auf dieses abgestimmt ist, als dies bei den klassischen Verfahren der Fall ist (Abb. 3-3). So kann verursachungsgerechter z.B. auf Störungen sowie auf Ungenauigkeiten des Prozessmodells bzw. der Modellparameter reagiert werden.

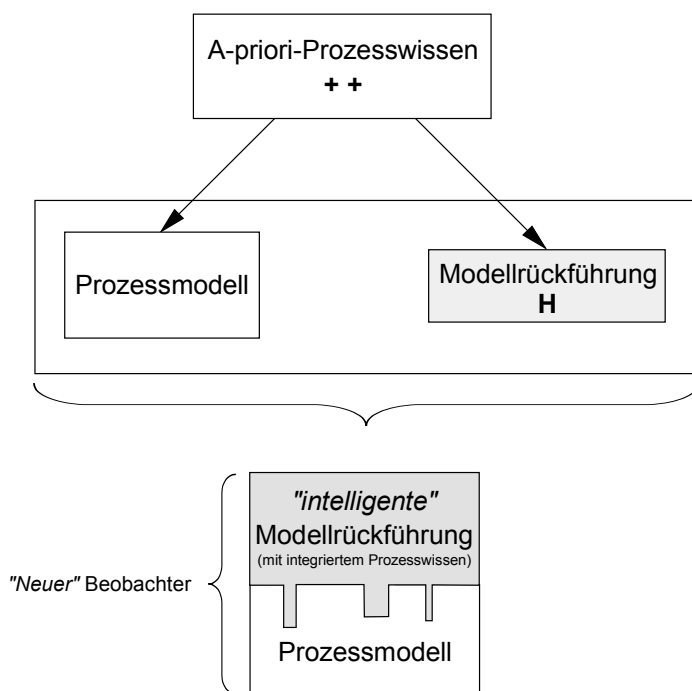


Abb. 3-3: Neuer Beobachteransatz mit „intelligenter“ Modellrückführung durch integriertes Prozesswissen

Da bei diesem Ansatz nicht mehr nur die Zustände betrachtet bzw. entsprechend dem gewünschten Resultat beeinflusst werden, kann nicht mehr von einem Zustandsbeobachter gesprochen werden. Vielmehr handelt es sich um einen integrativen Ansatz, der neben der Prozessdynamik und den Zuständen auch Eingangs- und Ausgangsgrößen sowie Modellgleichungen, Modellparameter und Prozesswissen ganzheitlich, d.h. als Gesamtsystem betrachtet. An dieser Stelle wird deshalb der Begriff des „Systembeobachters“ eingeführt.

Der Systembeobachter enthält eine erweiterte Rückführungsstruktur, durch die aufgrund des integrierten Prozesswissens nicht nur die Zustände (1), sondern auch die Modellparameter (2) und Eingangsgrößen (3) des Prozesses bei auftretenden Abweichungen verursachungsgerecht angepasst werden können (Abb. 3-4).

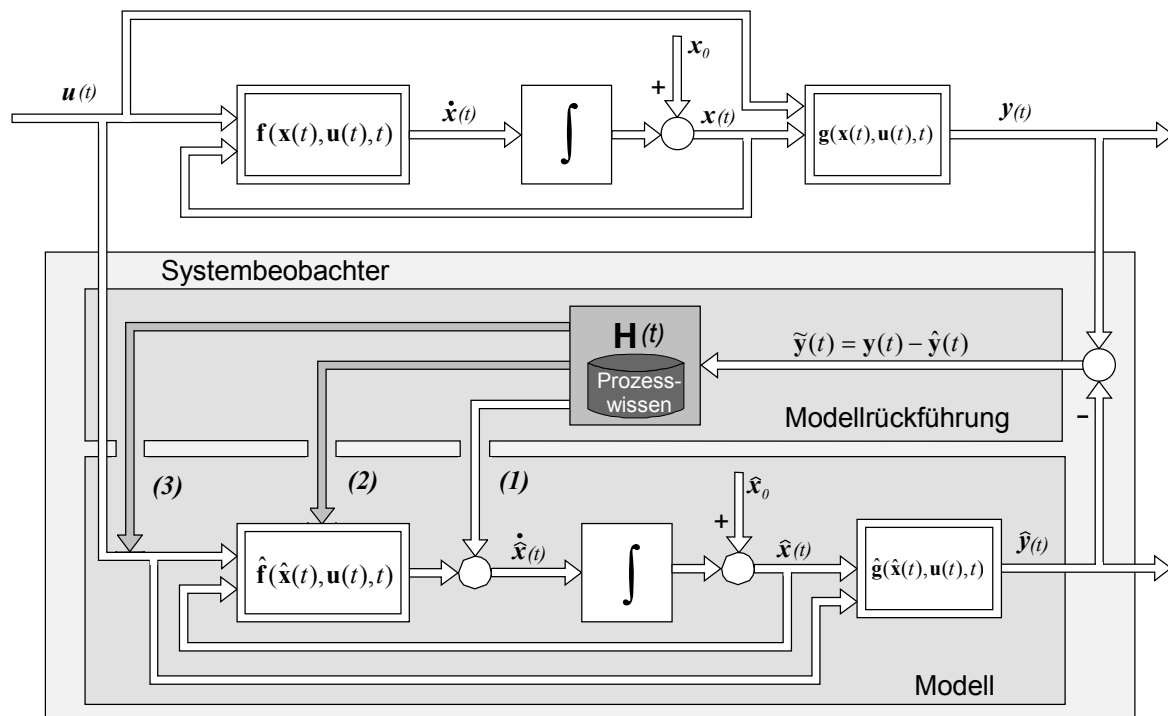


Abb. 3-4: Struktur des Systembeobachters mit integriertem Prozesswissen

Zur Reduktion der Komplexität, die, wie zuvor erläutert, ein Haupthindernis für den Einsatz der klassischen Beobachterverfahren in der Praxis darstellt, werden beim Entwurf der Modellrückführung des Systembeobachters nur die primären Anhängigkeiten (sog. „dominante Korrelationen“) zwischen den Prozessgrößen berücksichtigt. In der Regel können bei der Entstehung von Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Ausgangsgrößen mehrere mögliche Ursachen identifiziert werden. Durch die Modellrückführung des Systembeobachters werden aber nur diejenige(n) Einflussgröße(n) korrigiert, die die größten Auswirkungen auf die entstandene Abweichung haben. Damit wirkt die Korrektur nur auf wenige spezielle Größen im Prozessmodell,

was eine erhebliche Vereinfachung bei der Dimensionierung der Modellrückführung sowie einfachere Berechnungen zur Folge hat. Im günstigsten Fall ist jeweils nur eine dominante Korrelation für die Modellabweichung vorhanden, was zu einer Entkoppelung der Einflussgrößen führt und in einer Reduktion der Modellrückführung resultiert. In diesem Fall ergibt sich für die Rückführmatrix \mathbf{H} eine Diagonalstruktur. Für das Beispiel eines System 20. Ordnung mit 6 Ausgangsgrößen bedeutet dies, dass statt einer Bestimmung von $20 \text{ mal } 6 = 120$ Parametern bei den klassischen Ansätzen nur 6 Parametern für eine konstante Rückführmatrix \mathbf{H} zu ermitteln sind.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Systembeobachter über die klassischen Zustandsbeobachter hinausgeht, da er nicht nur die Zustände anpasst, sondern mit dem zusätzlichen Prozesswissen in der Lage ist, neben den Zuständen Unregelmäßigkeiten bei den übrigen Prozessgrößen, z. B. bei den Eingangsgrößen und Modellparametern, zu erkennen und entsprechend zu korrigieren. Dies ermöglicht für die weitere Laufzeit im operativen Betrieb eine verbesserte Ausgangssituation z. B. in Form eines genaueren Prozessmodells (Prozessparameter) oder auch modifizierter Eingangsgrößen, die die aktuellen realen Bedingungen besser widerspiegelt und so geringere Korrekturingriffe benötigt (Abb. 3-5).

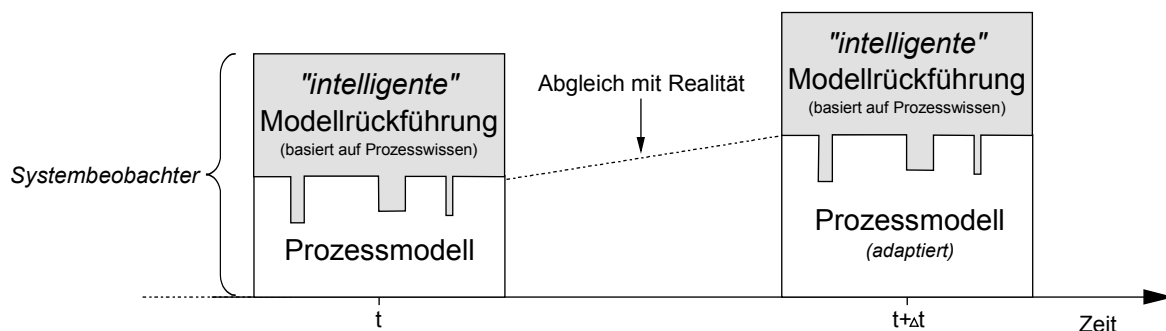


Abb. 3-5: Der Systembeobachter im operativen Betrieb

Im Folgenden wird die methodische Vorgehensweise beim Entwurf eines Systembeobachters vorgestellt. Diese beinhaltet vier Schritte, die in Abb. 3-6 dargestellt sind.

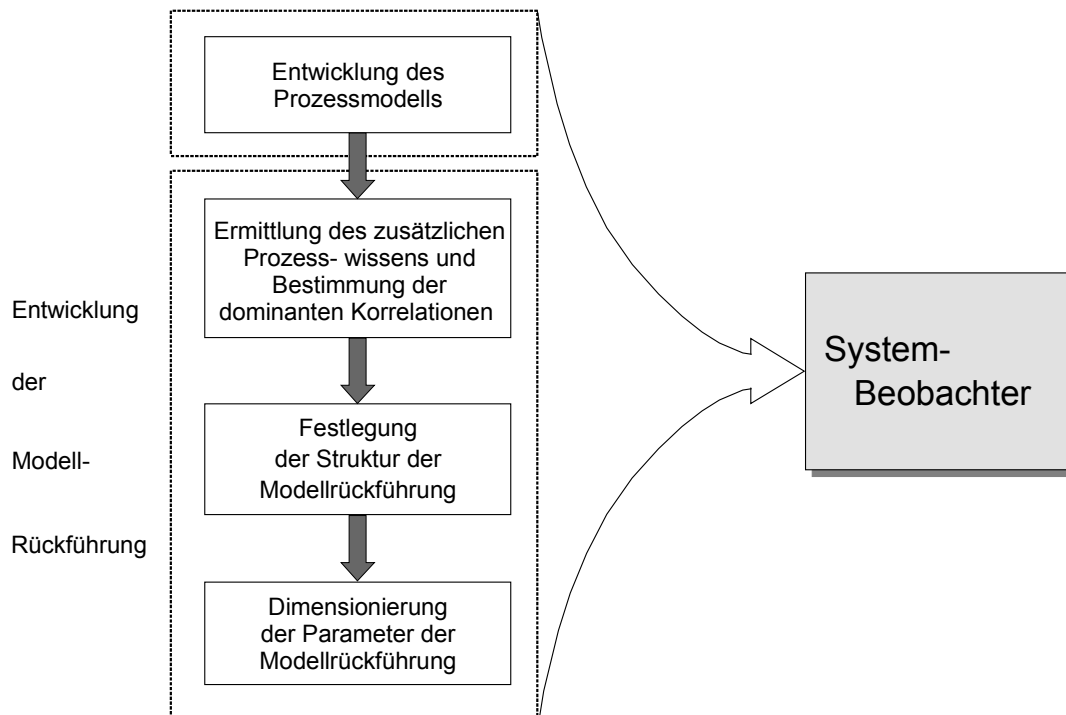


Abb. 3-6: Methodische Vorgehensweise zum Entwurf eines Systembeobachters

Entwicklung des Prozessmodells

Im ersten Schritt des Beobachterentwurfs muss durch Anwendung chemisch- physikalischer Prinzipien ein mathematisches Modell des betrachteten Prozesses entwickelt werden. In den seltensten Fällen liegt ein solches Modell für den zu betrachtenden Prozess in einer für den betreffenden Anwendungszweck geeigneten Form, in der benötigten Genauigkeit und Dokumentation vor. Im Rahmen der Entwicklung des Prozessmodells müssen daher in der Regel zunächst die chemisch-physikalischen Gesetzmäßigkeiten aufgestellt werden, die für den Prozess gelten. Im Bereich der Verfahrenstechnik basieren diese Modelle stets auf Bilanzgleichungen für Materie, Energie und Impuls, auf phänomenologischen Beziehungen – beispielsweise zur Beschreibung von Stoffaustausch oder von Reaktionsvorgängen – und schließlich auf Stoffeigenschaften und deren Abhängigkeiten von den Prozessgrößen. Zur Beschaffung der notwendigen Stoffdaten können eigene experimentelle Daten und Prozessdaten aus der Anlage sowie die einschlägige Literatur herangezogen werden. Die Modellstruktur sollte sich an den einzelnen Prozesseinheiten bzw. Apparaten orientieren und hierarchisch aufgebaut sein. Der Entwurf erfolgt Top-Down, indem die Modellstruktur in jeder Hierarchiestufe weiter detailliert wird [Marquardt,7]. Für die einzelnen Komponenten müssen geeignete Bilanzräume eingeführt sowie ihre Systemgrenzen und Verknüpfungen definiert werden. Entsprechende Entwurfsverfahren für mathematische Prozessmodelle werden in der Literatur behandelt [Marquardt,7; Schütt,96].

Ermittlung des zusätzlichen Prozesswissens und Bestimmung der dominanten Korrelationen

In der zweiten Phase muss das zusätzliche Prozesswissen bestimmt werden, das in die Modellrückführung des Systembeobachters zu integrieren ist, um dort beim Auftreten von Abweichungen eine möglichst verursachungsgerechte Korrektur des Prozessmodells zu ermöglichen. Hierzu muss zunächst ein genaues Verständnis gewonnen werden, wie die reale Anlage funktioniert. Im Einzelnen muss dazu analysiert werden,

- wie der Rohstoff- und Energieeinsatz ist,
- welche Abhängigkeiten der einzelnen Prozessgrößen voneinander bestehen,
- wie der Verlauf der Produktion ist, d.h. insbesondere auch welche Störungen auftreten,
- wie sich die Umgebung während der Produktion verhält,
- wie der Prozess geführt wird, d.h. welche Hierarchie es bei den Prozesseingriffen gibt und wie das Eingreifen der Operatoren in bestimmten Situationen ist,
- welche Mess- und Analyseverfahren verwendet werden, etc.

Dieses Prozesswissen kann beispielsweise aus dokumentierten Anlagendaten wie Messwerten, Schichtbuch, Prozessanalysen, Apparatelaufzeiten, Reparaturinformationen, durch Befragung des Betriebsleiters, der Operateure, EMR- und Verfahrenstechniker oder durch eine Sensitivitätsanalyse bzw. multivariate Datenanalyse ermittelt werden.

Nach der Ermittlung des zusätzlichen Prozesswissens muss im nächsten Schritt analysiert werden, welche Messgrößen als Ausgangsgrößen für die Modellrückführung zur Verfügung stehen bzw. welche dafür auch geeignet sind. Die Modellrückführung basiert auf der Messung verschiedener Prozessgrößen ($y(t)=T, p, x, \dot{m}$, etc.). In der Regel reichen die zur Verfügung stehenden Messgrößen des Prozesses aus. Es kann jedoch vorkommen, dass zusätzliche Messungen für die Modellkorrektur notwendig werden, wenn mit den zur Verfügung stehenden Prozessgrößen keine Korrelationen gefunden werden können. Für die Auswahl der zurückgeführten Prozessgrößen gelten folgende Kriterien:

- Die ausgewählten Prozessgrößen sollten keine Störgrößen besitzen und müssen sich ausreichend zuverlässig und genau, d.h. möglichst ohne Fehlerbehaftung messen lassen.
- Die ausgewählten Prozessgrößen sollten ausreichend empfindlich gegenüber Störeinflüssen sein.
- Die ausgewählten Prozessgrößen sollten keine Verzögerungen hoher Ordnung oder Totzeiten besitzen.

- Die ausgewählten Prozessgrößen sollen nach Möglichkeit keine oder nur eine geringe Korrelation bzw. Abhängigkeit untereinander haben.
- Die Anzahl der Eingangsgrößen sollte größer oder gleich der Anzahl der zurückgeführten Größen sein.

In der Regel besitzen die zurückgeführten Prozessgrößen einen großen Informationsgehalt und werden auch zur Prozessführung verwendet. Die Priorität der zurückgeführten Ausgangsgrößen ergibt sich aus der Prozessführungsstrategie sowie dem Grad ihrer Verfügbarkeit. Entsprechend der Priorisierung der betrachteten Ausgangsgrößen werden auf der Basis des integrierten Prozesswissens anschließend die dominanten Korrelationen hergeleitet. Diese Priorisierung spiegelt sich auch in den Koeffizienten der Rückführmatrix \mathbf{H} wider.

Festlegung der Struktur der Modellrückführung

Aus der Ermittlung des zusätzlichen Prozesswissens und der darauf aufbauenden Herleitung der dominanten Korrelationen ergibt sich in der dritten Phase automatisch die Struktur der Modellrückführung. Damit ist festgelegt, ob der korrigierende Eingriff in das Prozessmodell allein auf die dynamischen Teiglieder des Modells (1), wie das beim Zustandsbeobachter der Fall ist, oder auch auf die Modellparameter (2) und die Eingänge des Modells (3) erfolgt.

Dimensionierung der Modellrückführung

Die Dimensionierung der Modellrückführung, d.h. die Bestimmung der einzelnen Parameter der Rückführmatrix \mathbf{H} bildet die abschließende vierte Phase beim Entwurf des Systembeobachters. Beim Systembeobachter wird von zeitveränderlichen Parametern ausgegangen, die sich während der Laufzeit des Modells an die realen Prozessgegebenheiten anpassen und nicht, wie dies beim Luenberger-Beobachter der Fall ist, konstant bleiben. Die Auslegung der Parameter ergibt sich aus der gewünschten Dynamik, mit der die Prozessgrößen bei auftretenden Abweichungen korrigiert werden sollen.

Die einzelnen Schritte zum Entwurf des Systembeobachters werden im Folgenden anhand eines komplexen verfahrenstechnischen Prozesses durchgeführt und detailliert erläutert. Ein typischer Vertreter eines derartigen Prozesses ist die Polymerisation von Ethylen.

4 Entwurf des Systembeobachters

Dieses Kapitel behandelt den Entwurf des Systembeobachters am Beispiel eines Polymerisationsprozesses, der im Folgenden kurz vorgestellt.

Bei den für die Herstellung von Konsumgütern aus Kunststoff verwendeten Produkten steigt der Einsatz von Polymeren wie z.B. Polyethylen aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften, wie z.B. hohe Zähigkeit und Reißdehnung, sehr gute Chemikalienbeständigkeit, gute Ver- und Bearbeitbarkeit und ihrer geringen Umweltbelastung (rohstofflich rezyklierbar, bei der Verbrennung entstehen lediglich Wasser und Kohlendioxid, keine Verunreinigung von Luft und Grundwasser durch Zersetzungsprodukte) ständig an. Polymere sind aus Makromolekülen unterschiedlicher Länge und Struktur aufgebaut. Die entsprechenden Aufbaureaktionen werden als Polymer-synthese oder Polymerisation bezeichnet (Abb. 4-1).

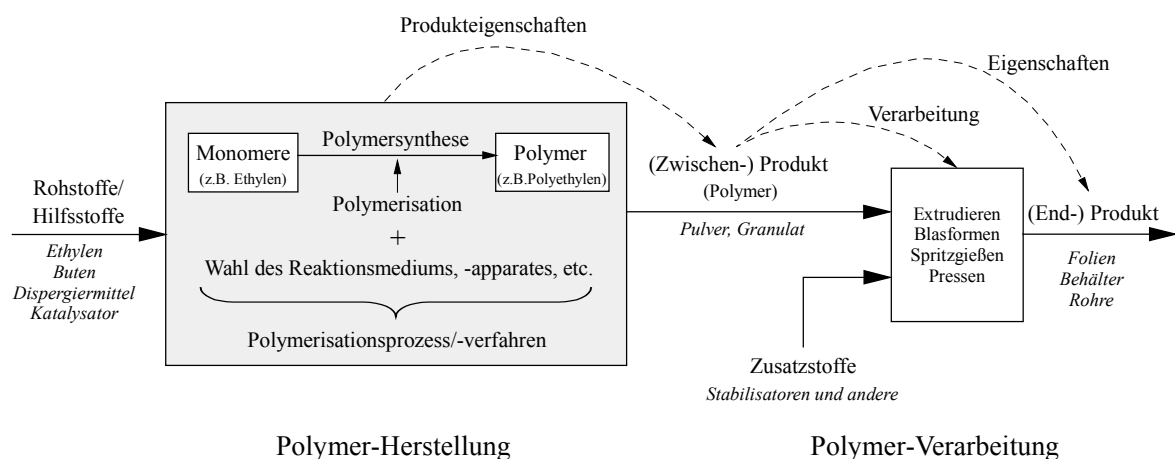


Abb. 4-1: Vom Rohstoff zum Endprodukt

Neben den vom Markt geforderten Produkteigenschaften wie z.B. Wärme- oder Kältebeständigkeit, Elastizität, Verschleißfestigkeit, müssen die verwendeten Polymere auch zahlreichen Anforderungen genügen, die sich aus der Verarbeitung der Polymere ergeben, wozu u.a. eine sehr hohe Qualitätskonstanz zählt. Die individuellen Produkteigenschaften und Weiterverarbeitbarkeit der Polymere werden von den verwendeten Grundbausteinen (Monomeren), dem Katalysator und wesentlich von der Art der Verknüpfung, d.h. dem Polymerisationsprozess selbst, bestimmt [Böhm,97]. Durch diesen werden maßgebliche Faktoren wie Kettenlängenverteilung, Comonomerverteilung sowie Lang- und Kurzkettenverzweigungen der Makromoleküle festgelegt.

Da die Eigenschaften der Polymere nach der Synthese aufgrund wirtschaftlicher Gesichtspunkte nicht mehr verändert werden können, ist eine konstante Zusammensetzung des Polymeren (polymolekulares Gemisch) bei der Polymerisation zu jedem

Zeitpunkt Voraussetzung für eine gleich bleibend hohe Produktqualität. Kleinste Schwankungen bzw. Probleme in der Führung der Polymersynthese können dazu führen, dass die hergestellten Polymere die von ihnen geforderten Eigenschaften nicht besitzen und Veränderungen der komplexen Verarbeitungsmaschinen (z.B. Extruder) erforderlich machen. Deshalb kommt neben der Wahl geeigneter Roh- und Hilfsstoffe in Kombination mit hochaktiven Katalysatorsystemen der Prozessführung eine besondere Bedeutung bei der Sicherung der Qualität zu. Es werden zur Führung der Polymerisation effiziente und ausgereifte Verfahren benötigt, die neben den gewünschten Produkteigenschaften auch eine sichere, zuverlässige, flexible und wirtschaftliche Herstellung ermöglichen, gleichzeitig aber den Anforderungen aus der Praxis z.B. nach Handhabbarkeit der Prozesskomplexität und verhältnismäßig geringem Realisierungsaufwand Rechnung trägt. Der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Systembeobachter stellt ein solches Verfahren dar.

4.1 Entwicklung des Polymerisationsmodells

Die Entwicklung der katalytischen Polymerisation ist seit den grundlegenden Entdeckungen von Ziegler [98] sehr weit fortgeschritten, so dass leistungsfähige, technische Verfahren auf Basis von hochaktiven Katalysatorsystemen zur Verfügung stehen [Böhm,99]. Im vorliegenden Kapitel wird für die Ziegler-Polymerisation von Ethylen nach dem Suspensions-Verfahren ein dynamisches Prozessmodell mit einem hochaktiven Katalysatorsystem entwickelt [Böhm,100; Kucera,101]. Da die Polymerisation aus mehreren Elementarreaktionen besteht, beschreibt das Modell die Summe dieser Elementarreaktionen mit den dazugehörigen kinetischen Konstanten. Die Produktkennwerte des dabei entstehenden Polymeren werden durch dieses Reaktionsmodell bestimmt.

4.1.1 Polymerisationsverfahren

Verfahren zur Herstellung von Polyethylenen werden nach dem kinetischen Ablauf des Prozesses, dem Einsatzzweck des Produktes und den wirtschaftlichen Gesichtspunkten klassifiziert. Während Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) durch radikalische Polymerisation des Ethylens bei hohen Drücken zwischen 140 bis 350 MPa und Temperaturen zwischen 130 bis 300 °C hergestellt wird, entsteht Polyethylen mit hoher Dichte (PE-HD) in einer Niederdruckpolymerisation bei Drücken zwischen 1 bis 5 MPa, Temperaturen zwischen 70 bis 95 °C und mit heterogenen oder homogenen Übergangsmetall-Katalysatoren [Bohnet,102]. Bei Temperaturen über 150 °C kann Polyethylen im Lösungsverfahren mit Übergangsmetall-Katalysatoren ebenfalls hergestellt werden.

Die Synthese von PE-HD wird technologisch nach drei verschiedenen Verfahren durchgeführt. Je nachdem, ob die Polymerisation in homogener Phase oder heterogener Phase verläuft, wird zwischen dem Lösungs-, Suspensionspolymerisations- und Gasphasen-Verfahren unterschieden.

Die Suspensionspolymerisation nach dem Ziegler-Verfahren, das auch als *Slurry-Verfahren* oder *Stirred Tank Heavy Diluent* (STHD) Verfahren bezeichnet wird, wurde, von Ziegler und Mitarbeitern 1953 am Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mülheim entdeckt, von der Hoechst AG in die Technik umgesetzt und ging bereits 1955 in Produktion [Ziegler,98]. Seit dieser Zeit wurde dieser Produktionsprozess ständig weiterentwickelt und stellt heute eines der leistungsfähigsten Verfahren zur Herstellung von hochdichtem Polyethylen dar [Schulz,103]. Das Ziegler-Suspensionsverfahren wird weltweit lizenziert und gehört damit zu den führenden Technologien zur Polymerisation von Ethylen. Die zur Zeit weltweit vorhandene Kapazität des hier betrachteten Verfahrens liegt bei 3,5 Millionen Tonnen PE-HD pro Jahr [Basell,104]. Abb. 4-2 zeigt ein vereinfachtes Fließbild des Prozesses.

Die wesentlichen Verfahrensschritte bei der Suspensionspolymerisation von Ethylen nach dem Ziegler-Verfahren sind die Herstellung des Katalysators, die Polymerisation in einer Benzinfraktion als Reaktionsmedium, die Trocknung und Abtrennung des Polymeren, die Aufarbeitung des Dispergiermittels und die Konfektionierung (Zugabe von Additiven und Granulierung) [Bohnet,102; Nexant,105].

Kernstück der Polymerisationsanlage bildet der Polymerisationsreaktor. Werden hier Fehler in der Synthese gemacht, können diese in der weiteren Aufarbeitung nicht mehr korrigiert werden, da eine Trennung unterschiedlich langer und unterschiedlich zusammengesetzter Polymere äußerst schwierig und aufwändig und in einer technischen Anlage aus wirtschaftlichen Gründen nicht durchführbar ist. In der vorliegenden Anlage werden alle Roh- und Hilfsstoffe dem Polymerisationsreaktor kontinuierlich zugeführt. Hierzu gehört zunächst das Dispergiermittel, welches als Reaktionsmedium für die Polymerisation dient. Es handelt sich dabei um eine Leichtbenzinfraktion, die überwiegend aus Hexan besteht. Das Dispergiermittel wird dem Polymerisationsreaktor in einem vorgegebenen Verhältnis von frischem und im Prozess zirkulierenden Dispergiermittel (Mutterlauge) zugeführt. Weiter wird dem Polymerisationsreaktor das Katalysatorsystem, bestehend aus dem im Dispergiermittel unlöslichen Katalysator und der löslichen aluminiumorganischen Verbindung als Cokatalysator zugeführt. Der Katalysator aus auf Magnesium und Chlorid fixierten Titanverbindungen wird dem Dispergiermittel über ein Vorratsgefäß zudosiert. Er liegt im Dispergiermittel in suspendierter Form vor. Im Verlauf der Polymerisation wandelt sich das Katalysatorpartikel in ein Polymerteilchen um, weil das Polymere im Dispergiermittel unlöslich ist.

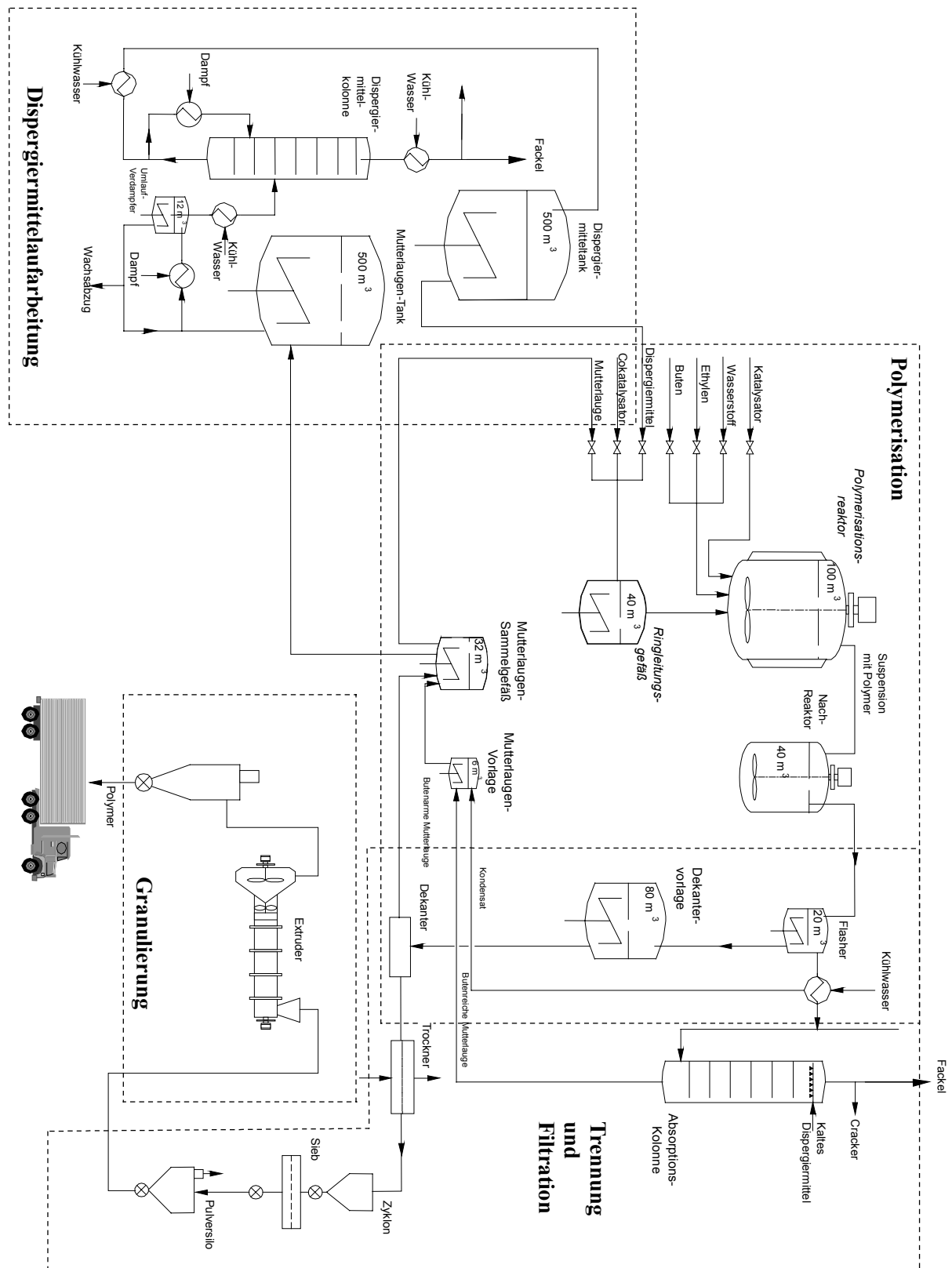


Abb. 4-2: PE-HD Synthese nach dem Niederdruck-Suspensions-Verfahren

Der Cokatalysator, dessen Aufgabe die Erzeugung polymerisationsaktiver Zentren des Titankomplexes ist, wird der Mutterlauge zugeführt. Die Reaktionsteilnehmer, das Monomer Ethylen, Comonomer 1-Buten und der Wasserstoff werden in verschiedenen Verhältnissen entsprechend der Herstellrezeptur von unten in den Reaktor eingeführt. Bei einer Temperatur von 70-90 °C und einem Druck von ca. 0,6 MPa reagiert das Monomer Ethylen in Anwesenheit des Katalysators zu Polyethylen. Nach einer Verweilzeit von 1-3 Stunden wird die Polymersuspension dem Nachreaktor zugeführt, wo das restliche Ethylen zu Polyethylen reagiert und schließlich zu einer Ethylenausbeute größer 99 Prozent führt. Von hier aus gelangt die Polymersuspension über die Dekantervorlage zur Dekanter-Zentrifuge, wo das Polyethylenpulver von der Mutterlauge getrennt wird. Während das Pulver einem Fließbettrockner zugeführt wird, wird die Mutterlauge einem Sammelgefäß zugeleitet und im Kreislauf gefahren. Zur Aufarbeitung des Dispergiermittels wird ein Teil des aus der Zentrifuge und aus der Trocknung stammenden Dispergiermittels gereinigt und als frisches Dispergiermittel wieder dem Polymerisationsreaktor zugeführt. Im Fließbettrockner wird das restliche Dispergiermittel mit Hilfe heißen Stickstoffs aus dem Pulver entfernt. Das trockene Pulver wird zu einem Pulversilo gefördert und anschließend zur Granulierung weitergeleitet. Das Polyethylen verlässt die Anlage als Granulat, das dann zum späteren Endprodukt weiter verarbeitet wird.

4.1.2 Entwicklung der Modellstruktur

Für den in Abb. 4-2 dargestellten Polymerisationsprozess wurde mit Hilfe der Top-Down-Strategie ein dynamisches Modell hergeleitet, welches die aktuellen Prozesszustände der Polymersynthese in Echtzeit berechnet [Marquardt,7]. Zur Abbildung der Polymerisation ist das dynamische Verhalten der wesentlichen Apparate nachzubilden. Dies sind der Polymerisationsreaktor, in dem die Reaktion stattfindet, der Nachreaktor für die Restreaktionen sowie eine Sequenz von Dekantervorlage und Dekanter-Zentrifuge zur Abtrennung des Polymeren. Die von der Dekanter-Zentrifuge abgetrennte Mutterlauge wird über den Mutterlaugensammelbehälter zum Reaktor zurückgeführt. Die Edukte fließen der Polymerisationsanlage beim Reaktor zu, das Polymere verlässt den Reaktor zusammen mit dem Dispergiermittel. Alle weiteren Apparate sind für die Polymersynthese ohne Bedeutung. Für die weitere Modellierung lässt sich die Anlage auf die in Abb. 4-3 dargestellte Form vereinfachen.

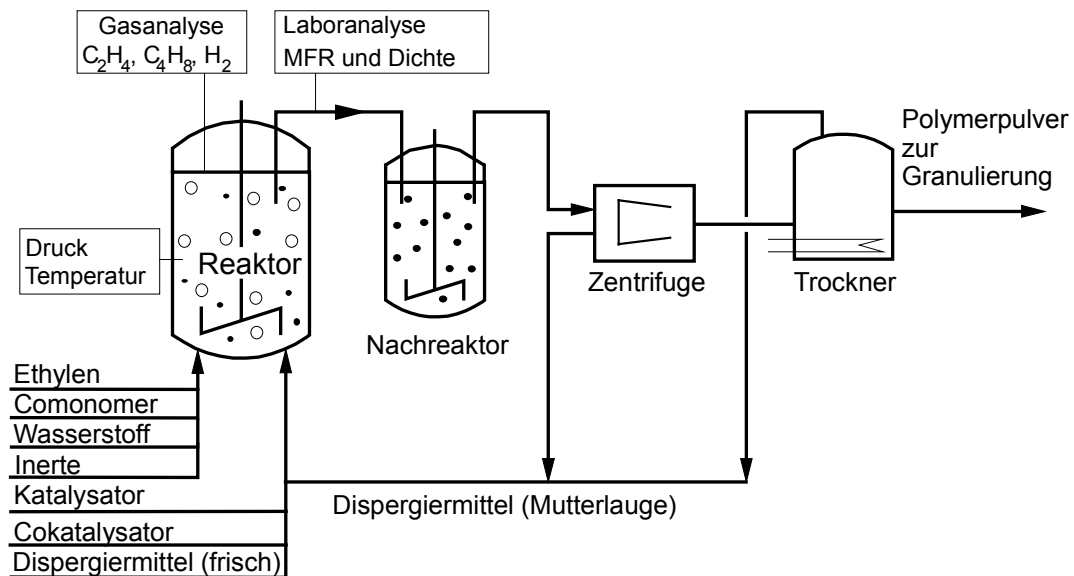


Abb. 4-3: Vereinfachte Darstellung der Polymerisationsanlage

Für die zu modellierende Polymerisationsanlage wurden zunächst die Systemgrenzen definiert und eine grobe Klassifizierung der Komponenten vorgenommen. Dazu wird die Polymerisationsanlage, wie in Abb. 4-4 veranschaulicht, in eine modulare Struktur mit den Modulen Polymerisation und Dispergiertmittelkreislauf sowie den zwischen den Modulen verlaufenden Koppelgrößen überführt.

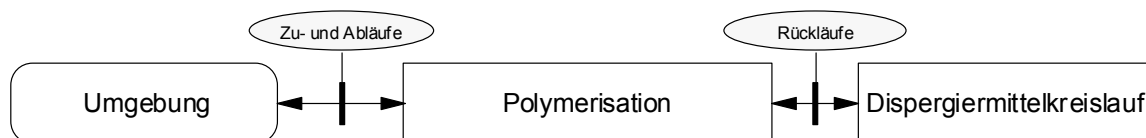


Abb. 4-4: Grobe modulare Struktur des Polymerisationsprozesses

Während das Modul *Polymerisation* den Polymerisations- und Nachreaktor aufgrund des gleichen Verhaltens zusammenfasst und deshalb eine *Reaktorkaskade* darstellt, beinhaltet der *Dispergiertmittelkreislauf* die über den Mutterlaugenbehälter in den Reaktor zurückgeführten Stoffe. Dem Polymerisationsreaktor frisch zugeführtes Dispergiertmittel wird beim Dispergiertmittelkreislauf nicht berücksichtigt, da es im Gegensatz zur Mutterlauge keine Reaktionsteilnehmer enthält. Die *Umgebung* fasst schließlich die restlichen Prozesse wie beispielsweise die Vorlage des Katalysators sowie den Trocknungs- und Granulierungsprozess zusammen. Sie spielen beim vorliegenden Modellierungszweck keine Rolle. Die Modellbausteine sind durch Zu- und Abläufe sowie die Rückläufe mit einer vorgegebenen Richtung miteinander verknüpft.

Bei der *Reaktorkaskade* handelt es sich um ein zusammengesetztes Modul, das aus einer Reihe von aneinander gereihten gleichartigen Modellbausteinen besteht, die im Gleichstrom durchströmt werden. Daher wurden auf der nächsten Strukturierungsebene die Module Polymerisationsreaktor und Nachreaktor weiter unterteilt. Beide sind dabei über die Stoffflüsse miteinander verknüpft (Abb. 4-5).

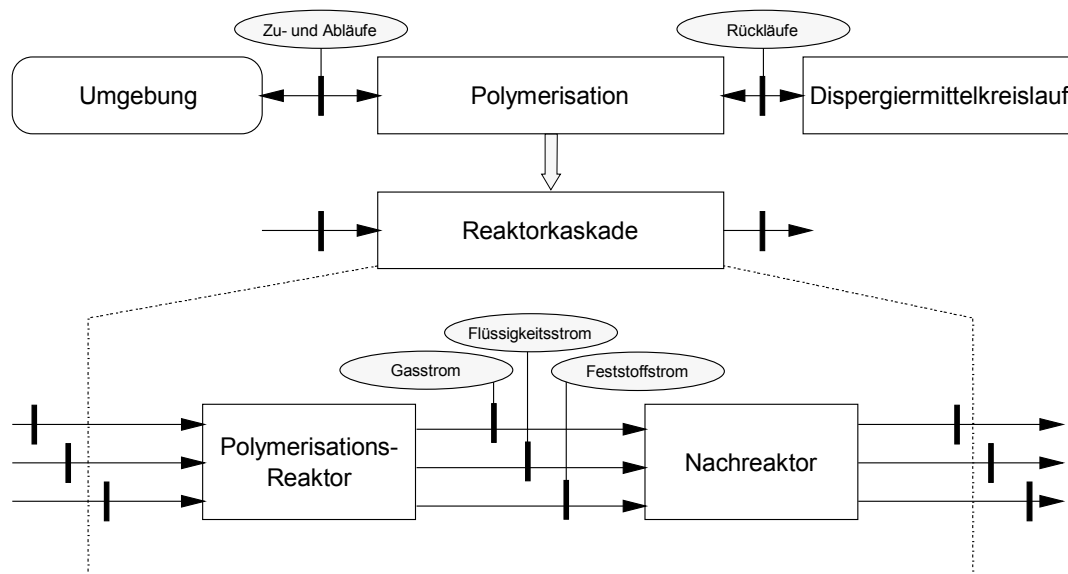


Abb. 4-5: Detaillierung der Reaktorkaskade

Wie von Ray [76] vorgeschlagen, kann der im Reaktor ablaufende Polymerisationsprozess in drei Ebenen unterteilt werden: *Macroscale*, *Mesoscale* und *Microscale*. Auf der *Macroscale*-Ebene wird der gesamte Reaktor mit den zu- und abfließenden Stoffen betrachtet. Die Vorgänge im Polymerisationsreaktor, wie Stoffübergang zwischen den Phasen, laufen in der *Mesoscale*-Ebene ab. Die *Microscale*-Ebene abstrahiert den Teilchenbildungsprozess am Mikroreaktor (Abb. 4-6).

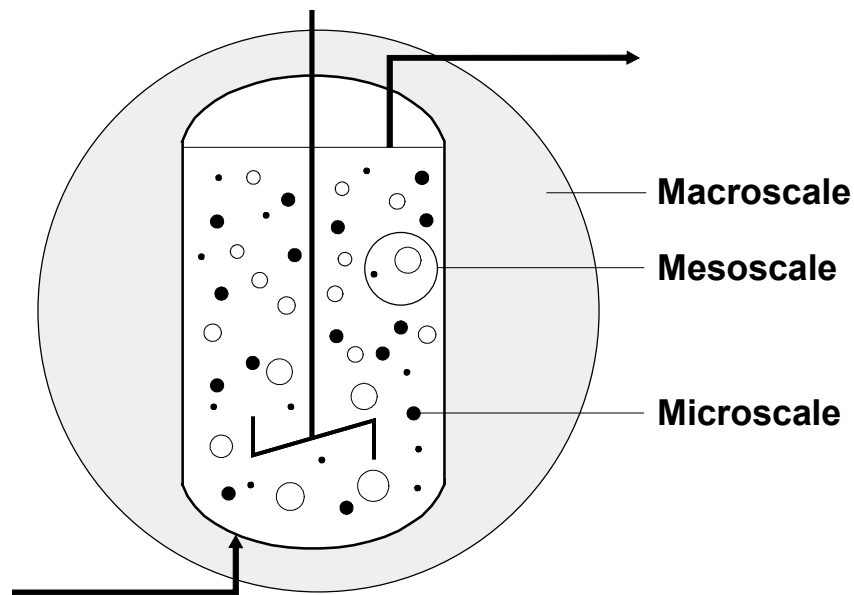


Abb. 4-6: Modell des Polymerisationsreaktor nach Ray [76]

Der Polymerisationsprozess kann deshalb, wie in Abb. 4-7 dargestellt, hierarchisch weiter detailliert werden.

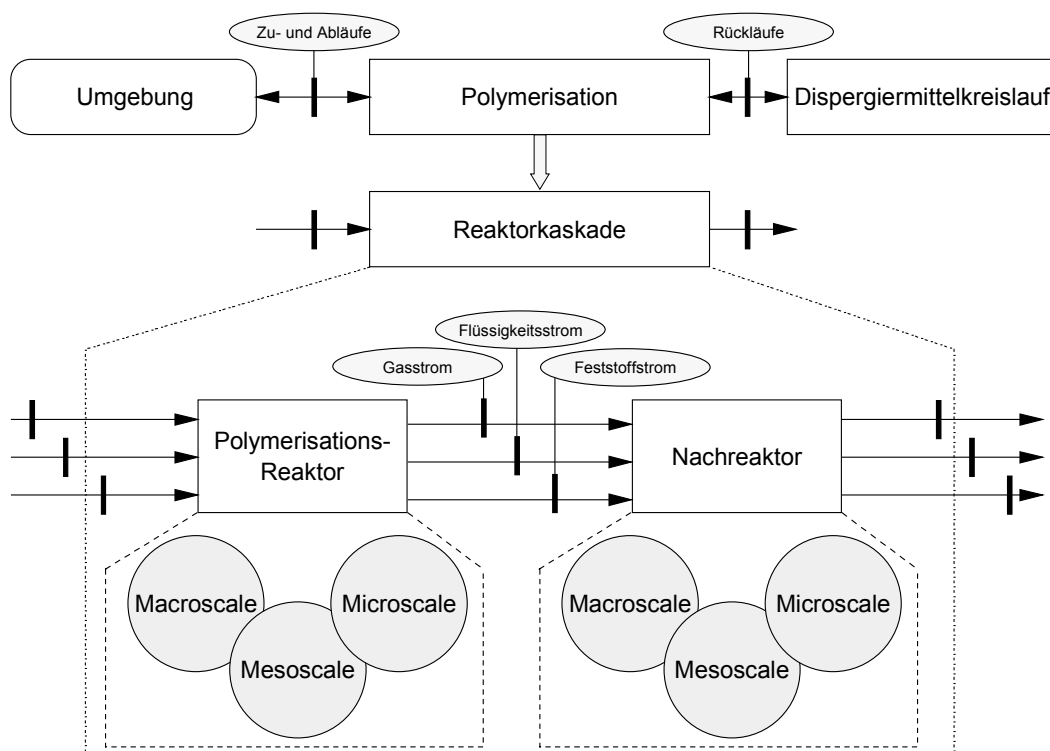


Abb. 4-7: Beschreibung des Polymerisationsreaktors

Für die Polymersynthese in der Produktion ist es erforderlich, verlässliche Messwerte über die Zusammensetzung des Gases im Polymerisationsreaktor zu erhalten. Hierzu ist eine schnelle on-line Analysenmesstechnik notwendig, die teilweise modelliert werden muss. Die Gasanalysegeräte sind über einen Messgaskühler an den Prozess angeschlossen, in dem der überwiegende Teil des Dispergiermittels kondensiert und so von den Messgeräten ferngehalten werden kann. Durch die Abkühlung ändern sich die Löslichkeiten der Gase in dem Dispergiermittel, so dass ein Teil der Gase mit dem Dispergiermittel in den Reaktor zurückfließt. Hierdurch ändert sich die Zusammensetzung des Messgases. Deshalb ist für den Bereich der Messsignale zusätzlich ein Modell des Messgaskühlers zu erstellen. Außerdem wurden für eine bessere Übersicht alle Stoffdaten in einem eigenen Modul *Stoffdaten* zusammengefasst. Für den in Abb. 4-3 dargestellten Polymerisationsprozess ergibt sich somit das in Abb. 4-8 abgeleitete Gesamtmodell.

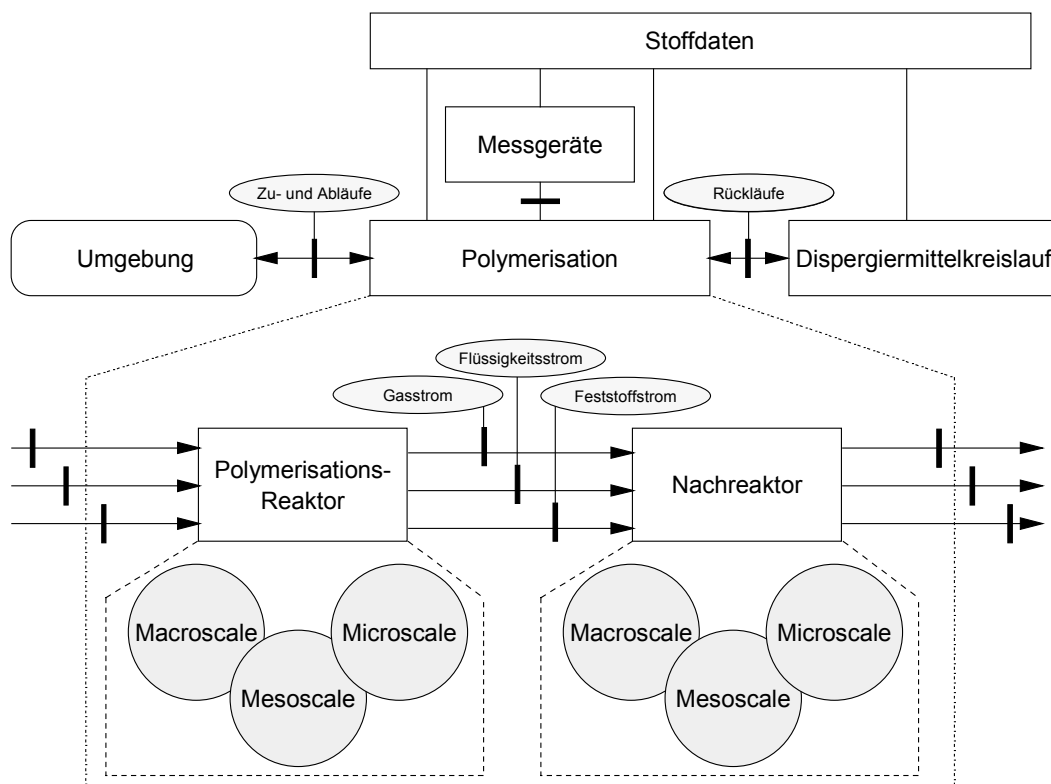


Abb. 4-8: Struktur des Gesamtmodells der Suspensionspolymerisation von Ethylen nach dem Ziegler-Verfahren

Für die vorgenannten Apparate werden im Folgenden die Modellgleichungen abgeleitet.

4.1.3 Modell des Polymerisationsreaktors

Der Polymerisationsprozess von Ethylen ist ein komplexer Vorgang, wie in [Böhm,71; Choi,106] ausführlich beschrieben, der in einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor wie in Abb. 4-9 beschrieben wird.

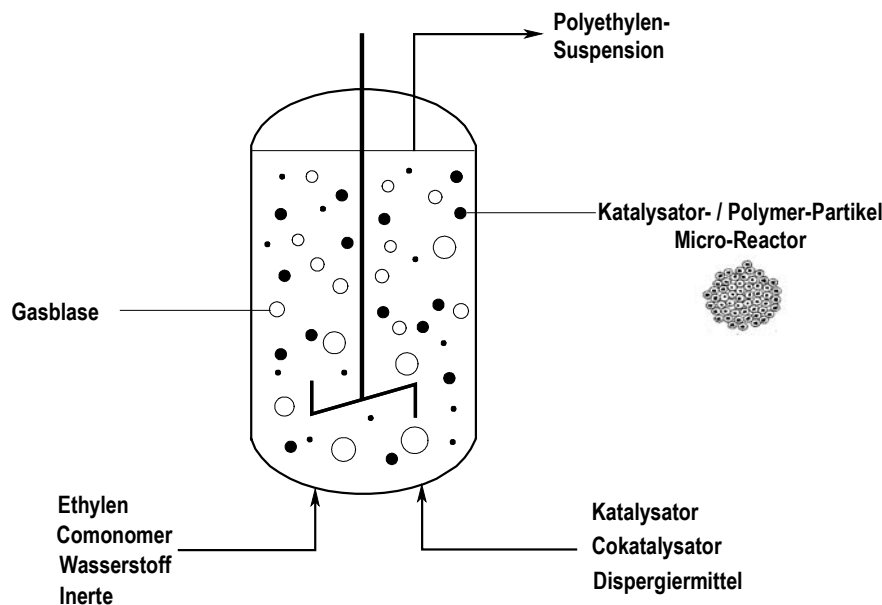


Abb. 4-9: Schema des Polymerisationsreaktors

Im Polymerisationsreaktor befindet sich ein dreiphasiges Reaktionssystem, bestehend aus den gasförmigen Reaktanden Ethylen, 1-Buten (Comonomer) und Wasserstoff und Inerte als Schutzgas, dem flüssigen Dispergiermittel und dem festen, suspendierten Ziegler-Katalysator sowie den Polymerteilchen, die durch Polymerisation von Ethylen und 1-Buten aus den Katalysatorpartikeln entstehen. Der Reaktor wird mit dem Dispergiermittel und einem Katalysatorsystem, einer Kontakt-Suspension (Titan-Verbindung) und einem Cokatalysator (Aluminiumalkyl) beaufschlagt. Das Monomer Ethylen und der Wasserstoff werden gasförmig von unten in den Reaktor eingeleitet. Diese Gase, die in Form von Gasblasen im Reaktor aufsteigen, lösen sich teilweise im Dispergiermittel. Durch intensives Rühren ist der Stoffübergang dabei so gut, dass ein stabiler stationärer Zustand erreicht wird. An jedem Katalysatorpartikel startet die Polymerisationsreaktion, wobei das Polymere als feste Phase entsteht. Diese Polymerisationspartikel sind kleine eigenständige Reaktoren (Mikroreaktoren) [Böhm,72; Hutchison,107]. Durch Anlagerung von Ethylen und 1-Buten wachsen die Polymermoleküle. Die Polymerisationsreaktion wird durch verschiedene Abbruchreaktionen beendet. Das Suspensionsvolumen im Reaktor wird durch eine Standregelung konstant gehalten. Die temperaturgeregelte Betriebsweise sorgt für eine konstante Temperatur im Reaktor. Ein Rührwerk sorgt für gleichmäßige Durchmischung der Suspension und

somit für eine vollständig homogene Verteilung der Reaktionsmasse. Die dem Reaktor zugeführten Komponenten werden am Reaktoreingang sofort vollständig vermischt und nehmen bei Eintritt in den Reaktor unmittelbar die Reaktionstemperatur an. Innerhalb des Polymerisationsreaktors treten aufgrund der Höhe geringe Temperatur- und Konzentrationsgradienten auf. Unter den vorliegenden Betriebsbedingungen können jedoch mittlere Werte verwendet werden. Die Zusammensetzung der Suspension am Reaktorausgang entspricht der im Reaktor. Deshalb wird der vorliegende Polymerisationsreaktor als ein kontinuierlich betriebener idealer Rührkesselreaktor (CSTR) betrachtet, der zeitlich ununterbrochen von den Reaktionsstoffen durchströmt wird. Anfahr- und Abstelleffekte werden dabei nicht berücksichtigt.

Modell	Polymerisationsreaktor
Stoffe (i=1...5)	Ethylen (1), 1-Buten (2), Wasserstoff (3), Inerte (4), Dispergiermittel (5), Katalysator, Cokatalysator
dispenser Zustand	quasi-homogen
Aggregatzustand	gas-flüssig-fest
Gestalt	<ul style="list-style-type: none"> • Zylinder mit Standhaltung • Volumen V
Ortsauflösung	ideal durchmischt
Koordinaten	keine
Bilanzgrößen	<ul style="list-style-type: none"> • Stoffmengen
Phänomene	<ul style="list-style-type: none"> • Speicherung: Stoffmengen • Reaktionsgleichungen • Stoffübergänge • Temperaturregelt • Standgeregelt
Flüsse	<ul style="list-style-type: none"> • Eintrittstutzen: Stoffmengenstrom Komponenten • Überlauf: Stoffmengenstrom Polymere
intensive Größen	Temperatur, Konzentrationen, Drücke
weitere Prozessgrößen	Stoffdichten, Stoffübergangskoeffizienten, Gleichgewichtskonzentrationen

4.1.3.1 Macroscale-Ebene

Die Macroscale-Ebene beschreibt die Stoffmengen- und Energiebilanzen des Polymerisationsreaktors. Aufgrund der isothermen Reaktionsführung wird die gesamte durch die Reaktion erzeugte Wärme abgeführt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches ist daher nicht nur örtlich, sondern auch zeitlich konstant. Dies bedeutet, dass die mittlere Temperatur im Reaktor konstant ist und geregelt wird, wobei

innerhalb des Reaktors ein konstanter Temperaturgradient herrscht. Zur weiteren Reaktorberechnung wird daher nur die Stoffbilanz berücksichtigt (Abb. 4-10).

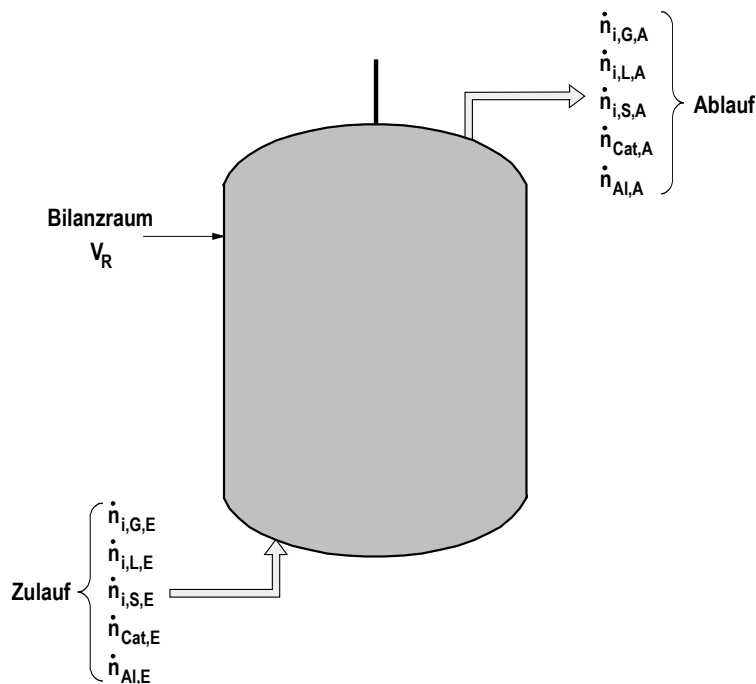


Abb. 4-10: Polymerisationsreaktor als Bilanzraum

Da es sich im vorliegenden Fall um ein konzentriertes System handelt, kann als Bilanzraum der gesamte Reaktor gewählt werden. Für die Stoffbilanz der Komponente i in einer Phase gilt dann [Baerns,108; Bingham,109]:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,E} - \dot{n}_{i,A} + \dot{n}_{i,Rk} \quad (4-1)$$

mit

$\frac{dn_i}{dt}$	Zeitliche Veränderung der Stoffmenge der Komponente i in $[\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{n}_{i,E}$	Pro Zeiteinheit einfließende Stoffmenge der Komponente i $[\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{n}_{i,A}$	Pro Zeiteinheit abgeführte Stoffmenge der Komponente i in $[\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{n}_{i,Rk}$	Bezeichnet einen Stoffstrom einer Komponente i von einer Phase in die andere oder den Verbrauch eines Stoffes i durch die Polymerisationsreaktion in $[\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}]$

Zur Beschreibung der einzelnen Phasen im Reaktor müssen die Stoffbilanzen für alle drei Phasen getrennt aufgestellt werden. Die Stoffmengenbilanz aller Komponenten der einzelnen Phasen ergibt sich zu:

$$\text{Gasphase: } \frac{d\mathbf{n}_G}{dt} = \dot{\mathbf{n}}_{G,E} - \dot{\mathbf{n}}_{G,A} + \dot{\mathbf{n}}_{G,Rk} \quad (4-2)$$

$$\text{Flüssigphase: } \frac{d\mathbf{n}_L}{dt} = \dot{\mathbf{n}}_{L,E} - \dot{\mathbf{n}}_{L,A} + \dot{\mathbf{n}}_{L,Rk} \quad (4-3)$$

$$\text{Feststoffphase: } \frac{d\mathbf{n}_S}{dt} = \dot{\mathbf{n}}_{S,E} - \dot{\mathbf{n}}_{S,A} + \dot{\mathbf{n}}_{S,Rk} \quad (4-4)$$

Unter Berücksichtigung aller in Abb. 4-9 dargestellten Komponenten ergeben sich aus den Gleichungen (4.2-4.4) die Stoffmengenbilanzen der einzelnen Komponenten i in jeder Phase:

$$\text{Gasphase: } \frac{dn_{i,G}}{dt} = \dot{n}_{i,G,E} - \dot{n}_{i,G,A} + \dot{n}_{i,G,Rk} \quad (4-5)$$

$$\text{Flüssigphase: } \frac{dn_{i,L}}{dt} = \dot{n}_{i,L,E} - \dot{n}_{i,L,A} + \dot{n}_{i,L,Rk} \quad (4-6)$$

$$\text{Feststoffphase: } \frac{dn_{i,S}}{dt} = \dot{n}_{i,S,E} - \dot{n}_{i,S,A} + \dot{n}_{i,S,Rk} \quad (4-7)$$

Die zufließenden Stoffströme ergeben sich aus den gemessenen Zuläufen

$$\text{Gasphase: } \dot{n}_{i,G,E} = \frac{\dot{m}_{i,G,E}}{M_i} \quad (4-8)$$

$$\text{Flüssigphase: } \dot{n}_{i,L,E} = \frac{\dot{m}_{i,L,E}}{M_i} \quad (4-9)$$

$$\text{Feststoffphase: } \dot{n}_{i,S,E} = \frac{\dot{m}_{i,S,E}}{M_i} \quad (4-10)$$

mit

$\dot{m}_{i,G,E}$ Massenstrom des gasförmig in den Reaktor einfließenden Stoffes i in $[\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}]$

$\dot{m}_{i,L,E}$ Massenstrom des flüssig in den Reaktor einfließenden Stoffes i in $[\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}]$

$\dot{m}_{i,S,E}$	Massenstrom des fest in den Reaktor einfließenden Stoffes i in $[\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}]$
M_i	Molmasse des Stoffes i in $[\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}]$

Außer den Stoffkomponenten fließen dem Reaktor der Katalysator und Cokatalysator zu. Die zeitlichen Änderungen hierfür ergeben sich zu

$$\frac{dn_{Cat}}{dt} = \dot{n}_{Cat,E} - \dot{n}_{Cat,A} \quad (4-11)$$

$$\frac{dn_{Al}}{dt} = \dot{n}_{Al,E} - \dot{n}_{Al,A} \quad (4-12)$$

mit

$\dot{n}_{Cat,E}$	Pro Zeiteinheit einfließender Katalysatorstoffstrom in $[\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}]$
$\dot{n}_{Al,E}$	Pro Zeiteinheit einfließender Cokatalysatorstoffstrom in $[\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}]$

Die Stoffströme $\dot{n}_{i,Rk}$ an den Phasengrenzflächen (gas/flüssig und flüssig/fest) und der Verbrauch durch die Polymerisationsreaktion in den polymerisierenden Teilchen (Mikroreaktor) müssen für alle Stoffkomponenten i auf der Mesoscale- und Microscale-Ebene modelliert werden, um die Qualitätskenngrößen des in den Mikroreaktoren entstehenden Polymeren berechnen zu können.

4.1.3.2 Mesoscale-Ebene

Die Mesoscale-Ebene beschreibt den Stoffaustausch zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase. Zur Nachbildung dieser Vorgänge müssen alle Volumenströme und die Volumenaufteilung im Reaktor zu jedem Zeitpunkt bekannt sein. Hierzu ist die Bilanzierung über alle Stoffe in allen Phasen erforderlich. Für die Bilanzierung der Stoffmengen ist es sinnvoll, das vorliegende Reaktorvolumen in zwei Teilbereiche aufzuteilen: den Reaktordom und den mit der Suspension gefüllten Teil. Die Suspension wiederum besteht aus der Flüssigkeit (Dispergiermittel und den darin gelösten Gasen), den Polyethylenpartikeln als Feststoff und den Gasblasen, die durch intensives Rühren in der Suspension fein verteilt werden. Diese drei Komponenten der Suspension können gedanklich getrennt werden, so dass das Suspensionsvolumen in Gas-, Flüssigkeits- und Feststoffvolumen zerfällt. Abb. 4-11 zeigt die Aufteilung des Reaktors in die verschiedenen Bereiche.

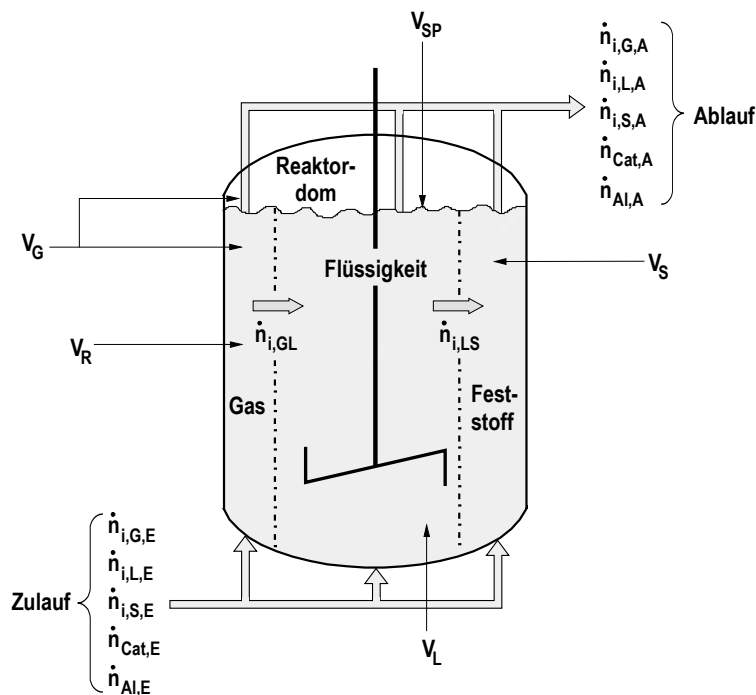


Abb. 4-11: Strukturelle Abstraktion des Polymerisationsreaktors

Für die weitere Modellierung werden drei vereinfachende Annahmen getroffen:

- Die Zusammensetzung des Gases im Reaktordom und in den in der Suspension befindlichen Gasbläschen ist gleich. Reaktordom und Gasanteil der Suspension können daher zusammengefasst und als ein Gasraum angesehen werden. Diese Annahme legt zugrunde, dass das intensive Rühren einen guten Austausch zwischen Reaktordom und Gasbläschen bewirkt, was experimentell geprüft wurde [Böhm,110].
- Der Volumenanteil des in der Suspension gelösten Gases am gesamten Suspensionsvolumen wird unter Betriebsbedingungen (konstante Begasung, konstante Rührerleistung) als konstant angenommen.

Dem Stofftransfer zwischen den Phasen kommt bei der Ziegler-Polymerisation eine entscheidende Bedeutung zu, da er ausschlaggebend für die Polymerisationsreaktionen ist. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei sowohl durch den Stoffübergang Gas/Flüssigkeit als auch durch den Stoffübergang Flüssigkeit/Feststoff beeinflusst. Im Polymerisationsreaktor findet ein ständiger Stoffaustausch zwischen dem Gas und der Flüssigkeit statt. Die Stoffe Ethylen und Wasserstoff werden gasförmig zugeführt, 1-Buten und Dispergiermittel flüssig. Ethylen, 1-Buten und Wasserstoff werden in der Flüssigkeit bei der Polymerisation verbraucht und strömen daher vom Gas in die Flüssigkeit. Andererseits dampft etwas Dispergiermittel in den Gasraum aus und der inerte Stickstoff, der in der Suspension gelöst ist, tritt aus, so

dass auch zwei Stoffströme von der Flüssigkeit in das Gas auftreten. Damit die gasförmigen Edukte Ethylen, 1-Buten und Wasserstoff am suspendierten Katalysator reagieren können, müssen sie zunächst im Dispergiermittel gelöst und zum Katalysator transportiert werden (Abb. 4-12).

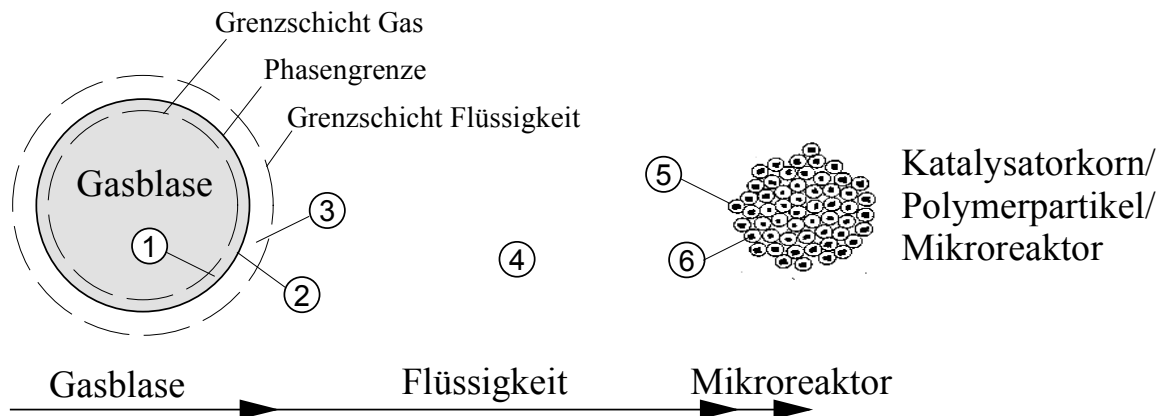


Abb. 4-12: Modellvorstellung für den Gastransport von der Gasblase bis zum Mikroreaktor

Verfolgt man den Weg des Gases am Beispiel von Ethylen aus dem Inneren der Gasblase bis in die aktiven Zentren des Katalysators (Abb. 4-12) so lässt sich der Transport des Ethylens aus einer Hintereinanderreihung voneinander unabhängiger Teilschritte interpretieren [Böhm,71; Baerns,108]. Die Teilschritte lassen sich wie folgt formulieren:

- ① Das Ethylengas diffundiert zunächst durch einen gaseitigen Grenzfilm zur Grenzfläche Gas/Flüssigkeit.
- ② Danach folgt der Transport durch die Phasengrenze. An der Grenzfläche wird das Gas im Dispergiermittel gelöst.
- ③ Anschließend erfolgt die Diffusion $D_{i,E}$ des Ethylengases durch den flüssigkeitsseitigen Grenzfilm in die Flüssigkeit.
- ④ Das gelöste Ethylen wird durch die Flüssigkeit zum Katalysatorkorn mittels konvektivem Stofftransport transportiert.
- ⑤ Das gelöste Ethylen gelangt wiederum durch Diffusion aus der Flüssigkeit an die äußere Oberfläche des Katalysatorkorns.
- ⑥ Im Mikroreaktor laufen folgende Prozesse ab:

- Stofftransport der an der Reaktion beteiligten Stoffe von der umgebenden flüssigen Phase in den Mikroreaktor und
- die chemischen Prozesse (Polymerisation des Ethylens, Copolymerisation mit 1-Buten und die Kettenlängenregelung mit Wasserstoff) und der Verbrauch.

Auf der Gasseite wird keine Filmdiffusion angenommen. Auf der Flüssigkeitsseite wird ein linearer Konzentrationsverlauf angenommen. Der Verbrauch durch die chemischen Prozesse findet in den in der Flüssigkeit suspendierten polymerisierenden Teilchen (Mikroreaktoren, siehe Abschnitt 4.1.3.3) statt (Abb. 4-13).

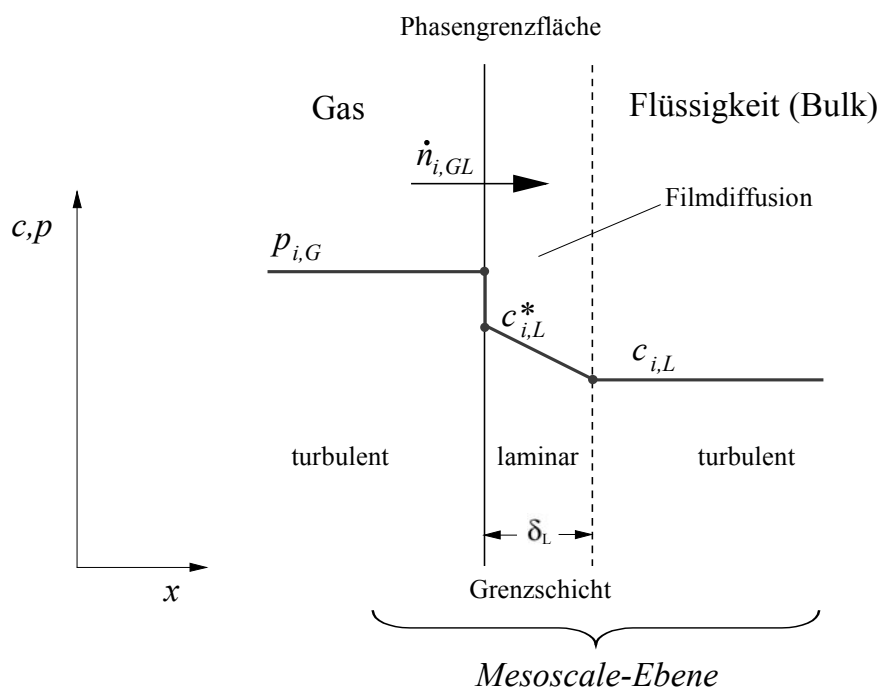


Abb. 4-13: Ethylenkonzentrationsverlauf bei der Stoffübertragung nach dem Filmmodell

Zur mathematischen Erfassung der Mechanismen des Stoffübergangs bedient man sich verschiedener Stoffübergangsmodelle [Bird,111]. Das klassische Modell für den Stofftransfer Gas/Flüssigkeit ist nach wie vor das Zweifilmmodell [Baerens,108]. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass sich zwischen einer ideal durchmischten Flüssigkeit (Dispergiermittel) und einem darin gleichmäßig verteilten Gas (Ethylen, Wasserstoff) beiderseits der Phasengrenzfläche je ein dünner Film ausbreitet (Abb. 4-12, Abb. 4-13). Da für jede einzelne Phase ideale Durchmischung vorausgesetzt wird, besitzen Temperatur und Konzentration an jeder Stelle im Bulk den gleichen Wert. Weiterhin wird angenommen, dass in der Phasengrenze selbst zu jedem Zeitpunkt Gleichgewicht herrscht. Für die Modellierung des Polymerisationsreaktors wird angenommen, dass Druck und Temperatur in der gasförmigen und flüssigen

Phase gleich sind, so dass lediglich die Abweichungen vom stofflichen Gleichgewicht zu berücksichtigen sind.

Das Ethylen diffundiert zunächst vom Kern der Gasblase an die Phasengrenzfläche und wird dort absorbiert. Zwischen der gasseitigen und flüssigkeitsseitigen Ethylenkonzentration wird an dieser Phasengrenzfläche Absorptionsgleichgewicht angenommen. Anschließend diffundiert das Ethylen durch den Flüssigkeitsfilm in den Kern des Dispergiermittels (Abb. 4-13). Die Berechnung des Stofftransports [Hampe,112; Luft,113] an der Grenzschicht gas/flüssig (GL) erfolgt auf der Grundlage des Nernstschen Filmmodells [Nernst,114], das in der Nähe der Phasengrenze von einer vollständig ruhenden Flüssigkeitsschicht ausgeht, durch die der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion erfolgt. Für die Diffusion folgt aus dem ersten Fickschen Gesetz für den Ethyleneintrag ($i=I$) die Stofftransportgleichung

$$\dot{n}_{i,GL} = D_i \cdot A \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (4-13)$$

mit

$\dot{n}_{i,GL}$	Stoffmengenstrom der Komponente i von der Gasphase in die Flüssigphase in [kmol·h ⁻¹]
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i durch die Phasengrenze in [m ² ·h ⁻¹]
A	Phasengrenzfläche gas/flüssig in [m ²]
dc_i / dx	Konzentrationsgradient in der Grenzschicht

Im stationären Fall ist nach Gleichung (4-13) innerhalb der ungerührten Grenzschicht, die nach ihrem Erstbeschreiber auch als Nernstsche Grenzschicht bezeichnet wird, die Konzentration c_i des gelösten Ethylens eine von ihrem Diffusionskoeffizienten D_i , abhängige, lineare Funktion der Entfernung x zur Grenzschicht.

Die Integration von Gleichung 4-13 über die Grenzschicht δ_L , in welcher der stationäre diffusive Stofftransport abläuft, liefert

$$\dot{n}_{i,GL} \cdot \int_0^{\delta_L} dx = D_i \cdot A \cdot \int_{c_{i,L}^*}^{c_{i,L}} dc_{i,L} \quad (4-14)$$

$$\dot{n}_{i,GL} = \frac{D_i}{\delta_L} \cdot A \cdot (c_{i,L}^* - c_{i,L}) \quad (4-15)$$

mit

$c_{i,L}^*$	Sättigungskonzentration der Komponente i unmittelbar an der Grenzschicht Gas/Flüssigkeit in [kmol·m ⁻³]
$c_{i,L}$	Konzentration der Komponente i in der Flüssigkeit in [kmol·m ⁻³]

Wie die Gleichung (4-15) zeigt, ist die treibende Kraft für den Ethylentransport die Differenz zwischen der Sättigungskonzentration an der Phasengrenze $c_{i,L}^*$ und der Konzentration $c_{i,L}$ in der Flüssigphase ist. Durch die Einführung des Stoffübergangskoeffizienten $k_{i,L}$ mit der Einheit $[\text{m}\cdot\text{h}^{-1}]$

$$k_{i,L} = \frac{D_i}{\delta_L} \quad (4-16)$$

folgt aus Gleichung (4-16)

$$\dot{n}_{i,GL} = k_{i,L} \cdot A \cdot (c_{i,L}^* - c_{i,L}) \quad (4-17)$$

Darin sind $k_{i,L}$ der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient, A die zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche, $c_{i,L}$ die Konzentration der betrachteten Komponente in der Flüssigphase und $c_{i,L}^*$ die jeweilige Sättigungskonzentration. Der Stoffübergang wird praktisch nur von der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht kontrolliert. Dies trifft immer dann zu, wenn das Gas schlecht in der Flüssigkeit löslich ist, wie das für das vorliegende System Ethylen in Hexan der Fall ist. Durch die Einführung der spezifischen Phasengrenzfläche

$$a = \frac{A}{V_L} \quad (4-18)$$

ergibt sich für den Stofftransport von Ethylen

$$\dot{n}_{i,GL} = k_{i,L} \cdot a \cdot V_L \cdot (c_{i,L}^* - c_{i,L}) \quad (4-19)$$

bzw. der volumenbezogene Stoffstrom

$$\frac{\dot{n}_{i,GL}}{V_L} = k_{i,L} \cdot a \cdot (c_{i,L}^* - c_{i,L}) \quad (4-20)$$

Die Stoffübergangskoeffizienten $k_{i,L}$ werden vom unterschiedlichen dynamischen Verhalten der Gasblasen beeinflusst. Es besteht somit eine untrennbare Abhängigkeit zwischen dem $k_{i,L}$ -Wert und der Größe der Gasblasen bzw. der spezifischen Austauschfläche a . Da die getrennte Ermittlung des $k_{i,L}$ Wertes nicht möglich ist, wird in dieser Arbeit ausschließlich der volumetrische Stofftransportkoeffizient $(k_L \cdot a)_i$ verwendet (Anhang, Tabelle 17). Die Rührintensität ist so hoch, dass der minimale Stofftransportwiderstand in der Grenzschicht der flüssigen Phase (Gasblase) erreicht ist [Böhm,110].

Für die volumenbezogene Geschwindigkeit des Stoffübergangs (gas/flüssig) gilt dann:

$$v_{i,GL} = \frac{\dot{n}_{i,GL}}{V_L} = (k_L \cdot a)_i \cdot (c_{i,L}^* - c_{i,L}) \quad (4-21)$$

mit

$v_{i,GL}$ Stoffbezogene, flüssigkeitsseitige Geschwindigkeit des Stoffübergangs der Komponente i in $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}]$

Das für den Stofftransport treibende Konzentrationsgefälle $(c_{i,L}^* - c_{i,L})$ ist bei dem vorliegenden Polymerisationsprozess hauptsächlich von der Löslichkeit des Gases im Dispergiermittel abhängig. Die Löslichkeit wiederum hängt von Druck und Temperatur im Reaktor ab. Das angenommene Gleichgewicht an der Phasengrenze zwischen Gasphase und Flüssigphase lässt sich durch das Henry-Gesetz

$$y_i = \frac{H_i}{p} \cdot x_i^* \quad (4-22)$$

mit

y_i Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase $[\text{mol/mol}]$
 x_i^* Stoffmengenanteil der Komponente i an der Phasengrenze in $[\text{mol/mol}]$
 p Gesamtdruck in $[\text{bar}]$
 H_i Henry-Koeffizient der Komponente i in $[\text{bar}]$

beschreiben. Der temperaturabhängige und stoffspezifische Henry-Koeffizient H_i gibt einen Druck an und ist die entscheidende Größe für die Berechnung von Austauschvorgängen zwischen dem Dispergiermittel und den gasförmigen Reaktanden. Je größer H_i , desto weniger wird der Stoff aus der Gasphase gelöst. Danach ist die Konzentration c_i des gelösten Gases im Dispergiermittel proportional dem Teildruck p_i in der Gasphase. Der Teildruck des Stoffes i ergibt sich aus dem Dalton'schen Gesetz für Gemische idealer Gase durch das Produkt aus dem Stoffmengenanteil im Gasraum y_i und dem Gesamtdruck im Reaktor p

$$p_i = p \cdot y_i \quad (4-23)$$

womit aus Gleichung (4-22) für die Grenzschicht folgt:

$$\frac{y_i}{x_i^*} \cdot p = H_i \quad (4-24)$$

Der Betrag des Henry-Koeffizienten H_i wird, wie beim NERNST-Molverteilungskoeffizienten $N = x_i/x_j$ [Vauk, 115], durch die Art des Gases, die Art der Flüssigkeit und

die Temperatur bestimmt. Die Löslichkeit des Gases sinkt mit steigender Temperatur, da Absorptionen exotherm verlaufen. Demzufolge steigt H_i mit der Temperatur an.

Mit der Gleichung (4-21) ist der Stoffstrom $\dot{n}_{i,G,Rk}$ der Komponente i von der Gasphase in die Flüssigphase in der Gleichung (4-5) wie folgt bestimmt:

$$\dot{n}_{i,G,Rk} = -\dot{n}_{i,GL} = V_L \cdot (k_L \cdot a)_i \cdot (c_{i,L}^* - c_{i,L}) \quad (4-25)$$

Da der abfließende Polymerstrom die gleiche Zusammensetzung wie die Suspension im Reaktor besitzt, gilt für die abfließenden Stoffmengenströme

$$\dot{n}_{i,G,A} = n_{i,G} \cdot \frac{\dot{V}_{G,A}}{V_G} \quad (4-26)$$

$$\dot{n}_{i,L,A} = n_{i,L} \cdot \frac{\dot{V}_{L,A}}{V_L} \quad (4-27)$$

$$\dot{n}_{i,S,A} = n_{i,S} \cdot \frac{\dot{V}_{S,A}}{V_S} \quad (4-28)$$

mit

$\dot{n}_{i,G}$	Massenstrom des gasförmig in den Reaktor fließenden Stoffes i in $[\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{n}_{i,L}$	Massenstrom des flüssig in den Reaktor fließenden Stoffes i in $[\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{n}_{i,S}$	Massenstrom des fest in den Reaktor fließenden Stoffes i in $[\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{V}_{G,A}$	Volumenstrom des austretenden Gases in $[\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{V}_{L,A}$	Volumenstrom der austretenden Flüssigkeit in $[\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{V}_{S,A}$	Volumenstrom des austretenden Feststoffs in $[\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$
V_G	Volumen der Gasphase im Reaktor $[\text{m}^3]$
V_L	Volumen der Flüssigphase im Reaktor $[\text{m}^3]$
V_S	Volumen der Feststoffphase im Reaktor $[\text{m}^3]$

Aus den Bilanzgleichungen erhält man die Stoffmengen in den einzelnen Phasen. Die Dichten der Flüssigkeiten und des Feststoffs sind bekannt, die Teilvolumina der einzelnen Stoffe ergeben sich zu

$$V_{i,L} = \frac{n_{i,L} \cdot M_i}{\rho_{i,L}} \quad (4-29)$$

$$V_{i,S} = \frac{n_{i,S} \cdot M_i}{\rho_{i,S}} \quad (4-30)$$

mit

$V_{i,L}$	Teilvolumen des Stoffes i in der flüssigen Phase in $[\text{m}^3]$
$V_{i,S}$	Teilvolumen des Stoffes i in der festen Phase in $[\text{m}^3]$
$\rho_{i,L}$	Dichte des Stoffes i in der flüssigen Phase in $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$\rho_{i,S}$	Dichte des Stoffes i in der festen Phase in $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$

Durch Summenbildung über die Gleichungen (4.29) bzw. (4.30) für alle Stoffe i erhält man die Gesamtvolumina der flüssigen bzw. festen Phase.

$$V_L = \sum_{i=1}^m \frac{n_{i,L} \cdot M_i}{\rho_{i,L}} \quad (4-31)$$

$$V_S = \sum_{i=1}^m \frac{n_{i,S} \cdot M_i}{\rho_{i,S}} \quad (4-32)$$

Der Rest des Reaktorvolumens ist mit dem Gasgemisch gefüllt :

$$V_G = V_R - V_L - V_S = V_R - \sum_{i=1}^m \frac{n_{i,L} \cdot M_i}{\rho_{i,L}} - \sum_{i=1}^m \frac{n_{i,S} \cdot M_i}{\rho_{i,S}} \quad (4-33)$$

Der Stand der Suspension im Reaktor (Füllgrad) muss das in der Suspension enthaltene Gas berücksichtigen, nicht jedoch das Gas im Reaktordom. Der Anteil des Gases in der Suspension wird als G_{SP} definiert.

$$V_{G,SP} = G_{SP} \cdot V_{SP} \quad (4-34)$$

Die Suspension setzt sich zusammen aus

$$V_{SP} = V_{G,SP} + V_L + V_S \quad (4-35)$$

Diese beiden Gleichungen liefern das Suspensionsvolumen

$$V_{SP} = \frac{V_L + V_S}{1 - G_{SP}} \quad (4-36)$$

Der Stand L im Reaktor ist (bei konstantem Querschnitt des Reaktors) das Verhältnis des Suspensionsvolumens zum Reaktorvolumen

$$L = \frac{V_L + V_S}{(1 - G_{SP}) \cdot V_R} \quad (4-37)$$

Aus dem Reaktor wird eine fest vorgegebene Menge an Suspension sowie zusätzlich Gas aus dem Reaktordom entnommen. Während der Gasstrom aus dem Reaktordom nur die Gasphase betrifft, enthält der Suspensionsvolumenstrom Stoffe aus allen drei Phasen. Es ist für die Massenbilanz der einzelnen Phasen erforderlich, die Aufteilung dieses Volumenstromes auf die Phasen zu bestimmen:

$$\dot{V}_{G,A} = G_A \cdot \dot{V}_A \quad (4-38)$$

$$\dot{V}_{LS,A} = \dot{V}_A - \dot{V}_{G,A} \quad (4-39)$$

mit

$\dot{V}_{G,A}$	Volumenstrom des Gases in der abfließenden Suspension in $[\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$
\dot{V}_A	Volumenstrom der abfließenden Suspension in $[\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{V}_{LS,A}$	Volumenstrom der flüssigen und festen Phase der abfließenden Suspension in $[\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$

Die Zusammensetzung von flüssiger und fester Phase im Abfluss stimmt mit der im Reaktor überein:

$$\frac{\dot{V}_{S,A}}{\dot{V}_{L,A}} = \frac{V_S}{V_L} \quad (4-40)$$

mit

$\dot{V}_{S,A}$	Volumenstrom des Feststoffes in der abfließenden Suspension in $[\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{V}_{L,A}$	Volumenstrom der Flüssigkeit in der abfließenden Suspension in $[\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$

Daraus folgt

$$\dot{V}_{S,A} = \frac{V_S}{V_L + V_S} \cdot \dot{V}_{LS,A} \quad (4-41)$$

$$\dot{V}_{L,A} = \dot{V}_{LS,A} - \dot{V}_{S,A} \quad (4-42)$$

Die Massenbilanz liefert die Stoffmengen der einzelnen Gase. Das für diese Gase stehende Volumen V_G ist bekannt. Aus dem idealen Gasgesetz folgt daraus

$$P_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V_G} \quad (4-43)$$

mit

n_i	Stoffmenge des Gases i in [kmol]
R	Realgaskonstante in [bar·m ³ /(kmol·K)]
V_G	Gasvolumen in [m ³]
T	Temperatur in [K]

Für reale Gase ist die Gaskonstante mit dem Realgasfaktor Z zu multiplizieren:

$$P_i = \frac{n_i \cdot Z_i \cdot R \cdot T}{V_G} \quad (4-44)$$

Der Gesamtdruck von Stoffgemischen setzt sich aus den Partialdrücken der einzelnen Gase zusammen:

$$P = \sum_{i=1}^5 P_i = \sum_{i=1}^5 \frac{n_i \cdot Z_i \cdot R \cdot T}{V_G} \quad (4-45)$$

4.1.3.3 Microscale-Ebene

Die Microscale-Ebene beschreibt den eigentlichen Teilchenbildungsprozess, d. h. den Reaktionsschritt am aktiven Zentrum des Katalysators und die Umwandlung des Katalysatorpartikels in ein Polymerpartikel.

In der Mesoscale-Ebene wurde der Stoffübergang an der Phasengrenze gasförmig/flüssig betrachtet. Im weiteren Verlauf des Stofftransports kann an der Grenzschicht flüssig/fest in Folge Diffusion durch die Flüssigkeitsgrenzschicht des in der Flüssigkeit suspendierten Polymerkorns ein weiterer Stofftransportwiderstand auftreten (Abb. 4-14).

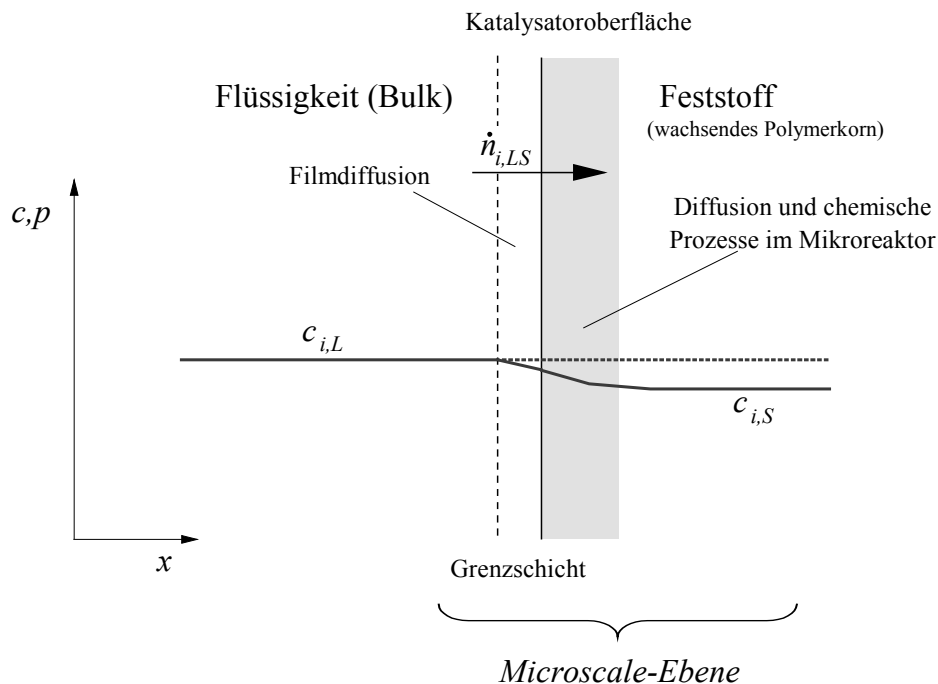


Abb. 4-14: Ethylenkonzentrationsverlauf bei der Stoffübertragung an der Grenzschicht flüssig/fest

Der Stofftransport im Polymerkorn kann aufgrund der durch die Polymerisation verursachten Filmbildung, Aufspaltung des Katalysatorkorns und das Absterben von aktiven Zentren zusätzlich beeinflusst werden. Aus experimentellen Untersuchungen [Böhm,71] geht jedoch hervor, dass die komplexen Vorgänge im Mikroreaktor bei dem hier vorliegenden Katalysatorsystem kinetisch kontrolliert sind und keine nachweisbare Diffusionsbehinderung vorliegt. Daher müssen diese Stofftransportwiderstände nicht betrachtet werden.

Bei der vorliegenden Polymerisation wird ein Katalysator-System bestehend aus dem im Dispergiermittel unlöslichen Katalysator und der löslichen aluminium-organischen Verbindung als Cokatalysator verwendet. Der Katalysator ist ein Feststoff mit den Elementen Magnesium (Mg), Titan (Ti) und Chlor (Cl). Die Titan-Komponente stellt die polymerisationsaktive Verbindung (aktives Zentrum) nach der Umsetzung mit dem Cokatalysator ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) dar [Böhm,99,116,117]. Jedes Katalysatorpartikel besteht aus wesentlich kleineren Primärpartikeln, auf denen die aktiven Zentren sitzen, die gleichmäßig über die Katalysatoroberfläche verteilt sind. Unter optimalen Polymerisationsbedingungen bilden nahezu 80 % der Titankomponente aktive Zentren, an denen im Verlauf der Polymerisation unter Expansion des Partikels aus jedem Katalysatorpartikel ein Polymerteilchen entsteht. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser vergrößert sich dabei um den Faktor 10-25, das Volumen um den Faktor 10^3 bis 10^4 (Abb. 4-15).

Mikroreaktor - Modell

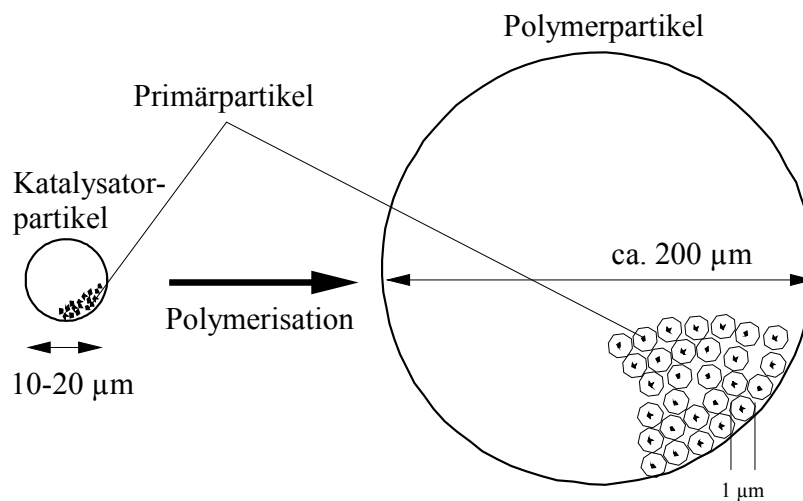


Abb. 4-15: Umwandlung eines Katalysatorpartikels in einen Polymerpartikel

Der Reaktionsraum im Polymerisationsreaktor wird mit Turbinen intensivst durchmischt, damit die Temperatur der Mikroreaktoren sich nur unwesentlich von der des umgebenden Dispergiermittels unterscheidet. Wäre dies nicht der Fall und würden die polymerisierenden Teilchen (Mikroreaktoren) eine deutlich höhere Temperatur haben, würden sie anquellen und miteinander verklumpen, was zum Abstellen des Reaktors führen würde. Das Verhalten des Polymerisationskatalysators wird so eingestellt, dass das sicher verhindert werden kann [Böhm,72,99,118,119]. Damit kann von einer konstanten Temperatur im Partikel und einem isothermen Teilchenbildungsprozess ausgegangen werden.

Kettenwachstumsreaktionen wie die Polymerisation von Ethylen mit einem Ziegler-Katalysator setzen sich aus einer Folge von Elementarreaktionen zusammen, die nachfolgend näher erläutert werden. Die mathematische Beschreibung basiert auf dem von [Ray,76; Shaffer,83] vorgeschlagenen Reaktionsschema, das an den vorliegenden Polymerisationsprozess angepasst wurde.

Die Ziegler-Suspensionspolymerisation ist ein Prozess, bei dem sich die Zahl der aktiven Zentren während dem Polymeraufbau kaum verändert und nicht ständig neue aktive Zentren gebildet werden. Cokatalysator und Katalysator werden vor dem Eintritt in den Polymerisationsreaktor zusammengeführt, wodurch der Katalysator mit dem Cokatalysator voraktiviert wird. Der erste Schritt des Ethylenwachstums wird dabei genau so behandelt wie alle weiteren Schritte der Wachstumsreaktion. Dementsprechend kann der vorliegende Prozess durch die Elementarreaktionen *Wachstumsreaktion* mit Ethylen und 1-Buten sowie die *Kettenübertragungsreaktion* mit Wasserstoff beschrieben werden.

Wachstumsreaktionen

Das Wachstum des Polymeren erfolgt über den Mechanismus nach Cossee-Arlman [Cossee,120; Arlmann,121,122; Elias,123] an der Bindung Übergangsmetall-Kohlenstoff. Dabei wird angenommen, dass jedes aktive Zentrum ein Übergangsmetallzentrum ist. Alle Vorgänge an diesem Zentrum laufen nach folgendem Schema ab: Der Reaktionsteilnehmer Ethylen, 1-Buten oder Wasserstoff tritt mit dem Zentrum in Wechselwirkung, daran anschließend erfolgt die Umordnung der chemischen Bindungen unter Rückbildung der Koordinationsstelle. Der wichtigste Vorgang ist die Anlagerung des Ethylens und seine Insertion (Abb. 4-16).

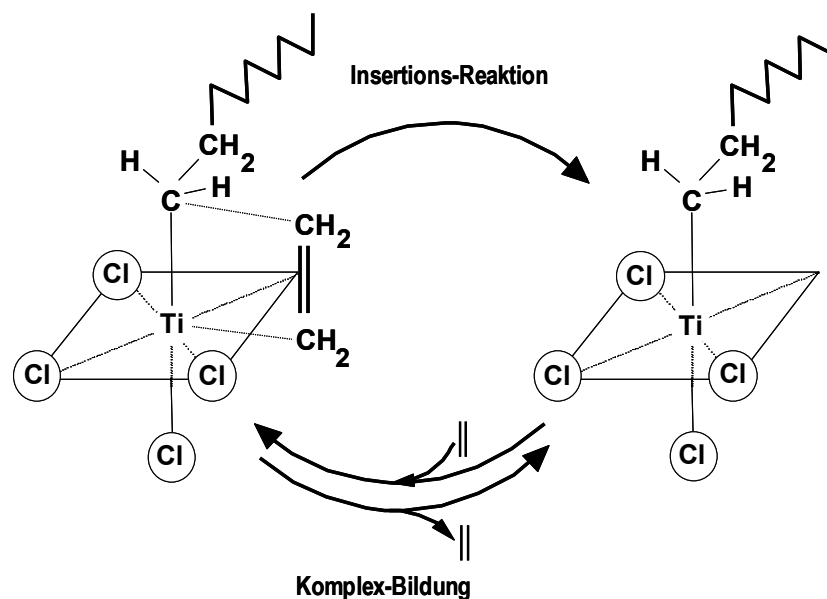


Abb. 4-16: Polymerisation von Ethylen nach dem Cossee-Arlman-Mechanismus

Da bei diesem Prozess nicht ständig aktive Zentren gebildet werden, die nach dem Aufbau des Polymermoleküls wieder deaktiviert werden, wie es charakteristisch für die radikalische Polymerisation ist, kann die Kinetik des Copolymerisationsprozesses nach der binären Copolymerisationstheorie von Mayo und Lewis [124] mit den folgenden vier Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



Hierbei bezeichnen:

M_1	Monomer 1 (Ethylenmolekül)
M_2	Monomer 2 bzw. Comonomer (1-Butenmolekül)
$P_{n.m.1}^*$	Polymerisationsaktives Zentrum, an das eine Polymerkette mit n Monomer- und m Comonomer-Molekülen gebunden ist und die Endgruppenstruktur $\text{Cat}^* - M_1$ – besitzt.
$P_{n+1.m.1}^*$	Polymerisationsaktives Zentrum, an das eine Polymerkette mit n Monomer- und m Comonomer-Molekülen gebunden ist und an die gerade ein Monomermolekül M_1 angelagert wird.
$P_{n.m.2}^*$	Polymerisationsaktives Zentrum, an das eine Polymerkette mit n Monomer- und m Comonomer-Molekülen gebunden ist und die Endgruppenstruktur $\text{Cat}^* - M_2$ – besitzt.
$P_{n.m+1.2}^*$	Polymerisationsaktives Zentrum, an das eine Polymerkette mit n Monomer- und m Comonomer-Molekülen gebunden ist und an die gerade ein Comonomermolekül M_2 angelagert wird.
$k_{i,j}$	Wachstumskonstanten für die Addition des Monomeren M_j an die Endgruppe $-M_i$

In der Wachstumsreaktion erhöht sich die Kettenlänge eines aktiven Polymers (aktives Kettenende) schrittweise durch den Einbau eines Monomer- M_1 bzw. Comonomermoleküls M_2 . Der Einbau der Monomerbausteine erfolgt dabei in statistischer Reihenfolge. Da zwei unterschiedliche aktive Kettenenden vorliegen, ergeben sich insgesamt vier verschiedene Wachstumsschritte.

Für die folgende Betrachtung ist es ohne Bedeutung, ob es ein, oder mehrere Sorten von aktiven Zentren gibt und wie diese strukturiert sind.

Aus den Reaktionsgleichungen (4-46) folgen die Differentialgleichungen für den Verbrauch des Monomeren Ethylen (M_1) und des Comonomeren 1-Buten (M_2).

$$\frac{dn_1}{dt} = k_{11} \cdot [M_1] \cdot n_1^* + k_{21} \cdot [M_1] \cdot n_2^* = v_{1,P} \quad (4-47)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = k_{22} \cdot [M_2] \cdot n_2^* + k_{12} \cdot [M_2] \cdot n_1^* = v_{2,P} \quad (4-48)$$

mit

$[M_1]$	Stoffmengenkonzentration des Monomeren (Ethylen) im Suspensionsmittel
$[M_2]$	Stoffmengenkonzentration des Comonomeren (1-Buten) im Suspensionsmittel
n_1^*	Stoffmenge der aktiven Zentren mit der Struktur $P_{n.m.1}^*$

n_2^*	Stoffmenge der aktiven Zentren mit der Struktur $P_{n.m.2}^*$
$v_{1.P}$	Geschwindigkeit der Überführung von Ethylen in Polymere bzw. Copolymere
$v_{2.P}$	Geschwindigkeit der Überführung von 1-Buten in Polymere bzw. Copolymere

Für die Stoffmengen der aktiven Zentren n_1^* und n_2^* wird die Bodensteinsche Stationaritätsbedingung [Böhm,73,125,126] angenommen

$$\frac{dn_1^*}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dn_2^*}{dt} = 0 \quad (4-49)$$

$$\frac{dn_1^*}{dt} = k_{21} \cdot [M_1] \cdot n_2^* - k_{12} \cdot [M_2] \cdot n_1^* = 0 \quad (4-50)$$

$$\frac{dn_2^*}{dt} = k_{12} \cdot [M_2] \cdot n_1^* + k_{21} \cdot [M_1] \cdot n_2^* = 0 \quad (4-51)$$

erfüllt. Aus den Gleichungen (4-49) und (4-50) ergibt sich

$$k_{21} \cdot [M_1] \cdot n_2^* = k_{12} \cdot [M_2] \cdot n_1^* \quad (4-52)$$

Da die Summe der verschiedenen aktiven Zentren konstant und gleich der Zahl aller aktiven Zentren n^* im Reaktionsraum ist, gilt

$$n_1^* + n_2^* = n_{Cat} \cdot f \quad (4-53)$$

mit

n_{Cat}	Stoffmenge des Katalysators in [kmol]
f	Katalysatoreffektivität [$0 < f \leq 1$]

Die Katalysatoreffektivität f gibt den Bruchteil der Übergangsmetallzentren an, die aktive Zentren darstellen und ist damit eine Zahl zwischen 0 und 1. Mit den Gleichungen (4-52) und (4-53) können n_1^* und n_2^* berechnet werden:

$$n_1^* = \frac{k_{21} \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [M_2] + k_{21} \cdot [M_1]} \cdot n_{Cat} \cdot f \quad (4-54)$$

$$n_2^* = \frac{k_{12} \cdot [M_2]}{k_{12} \cdot [M_2] + k_{21} \cdot [M_1]} \cdot n_{Cat} \cdot f \quad (4-55)$$

Setzt man die Gleichungen (4-54) und (4-55) in die Gleichungen (4-47) und (4-48) ein, so erhält man

$$\frac{dn_1}{dt} = k_{11} \cdot [M_1] \cdot \frac{k_{21} \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [M_2] + k_{21} \cdot [M_1]} \cdot n_{Cat} \cdot f + k_{12} \cdot [M_2] \cdot \frac{k_{12} \cdot [M_2]}{k_{12} \cdot [M_2] + k_{21} \cdot [M_1]} \cdot n_{Cat} \cdot f \quad (4-56)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = k_{22} \cdot [M_2] \cdot \frac{k_{12} \cdot [M_2]}{k_{12} \cdot [M_2] + k_{21} \cdot [M_1]} \cdot n_{Cat} \cdot f + k_{21} \cdot [M_1] \cdot \frac{k_{21} \cdot [M_1]}{k_{12} \cdot [M_2] + k_{21} \cdot [M_1]} \cdot n_{Cat} \cdot f \quad (4-57)$$

Die Konzentration des im Reaktionsraum vorliegenden Comonomers $[M_2]$ ist wesentlich geringer als die Konzentration des Monomers $[M_1]$. Außerdem wird das Comonomere nur sehr langsam (k_{12} und k_{22} sehr klein; siehe Anhang Tabelle 18) und zu einem geringen Anteil in die wachsende Polymerkette eingebaut. Damit können die Gleichungen (4-56) und (4-57) wie folgt vereinfacht werden.

$$\frac{dn_1}{dt} = k_{11} \cdot [M_1] \cdot n_{Cat} \cdot f \quad (4-58)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = k_{12} \cdot [M_2] \cdot n_{Cat} \cdot f \quad (4-59)$$

Mit dem Mayo-Lewis-Parameters r_1

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (4-60)$$

kann die Gleichung (4-59) umgewandelt werden.

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{r_1} \cdot k_{11} \cdot [M_2] \cdot n_{Cat} \cdot f \quad (4-61)$$

Der Mayo-Lewis-Parameter gibt die relative Änderung der Monomerkonzentration als Funktion des momentanen Konzentrationsverhältnisses $[M_1]/[M_2]$ an. Für $r_1 > 1$ gilt, dass Ethylen bevorzugt eingebaut wird. Der Parameter r_1 gilt immer nur für einen bestimmten Katalysatortyp und ist abhängig von der Temperatur.

Da die Effektivität f experimentell alleine nicht ermittelt werden kann, tritt sie im Produkt mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{II} auf, für die im Folgenden k_p (Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation) verwendet wird. Damit ergibt sich für die Gleichungen (4-58) und (4-61)

$$\frac{dn_1}{dt} = (k_p f) \cdot c_1 \cdot n_{Cat} \quad (4-62)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{r_1} \cdot (k_p f) \cdot c_2 \cdot n_{Cat} \quad (4-63)$$

mit

n_{Cat}	Stoffmenge des Katalysators im Reaktor in [kmol]
f	Katalysatoreffektivität (Anteil der aktiven Zentren an der Gesamtzahl der Katalysatorzentren; $0 < f \leq 1$)
c_1	Stoffmengenkonzentration des Monomeren (Ethylen) im Suspensionsmittel
c_2	Stoffmengenkonzentration des Comonomeren (1-Buten) im Suspensionsmittel
$(k_p f)$	Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in [$\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \cdot \text{h}$]

Das Polymerwachstum wird mit der Kettenübertragung oder einer Abbruchreaktion zum Abschluss gebracht. Diese Übertragungsreaktion, die eine weitere Elementarreaktion bildet, wird nachfolgend beschrieben.

Übertragungsreaktionen

In dem hier vorliegenden Polymerisationsverfahren ist die Kettenübertragung mit Wasserstoff die dominierende Übertragungsreaktion, die im Rahmen der Modellierung weiter berücksichtigt werden muss [Böhm,127].

Für die Copolymerisation von Ethylen mit 1-Buten gibt es eine allgemeine Gleichung, die den Polymerisationsgrad mit Hilfe von zwei Übertragungskonstanten beschreibt [Böhm,75].

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{c_{3,L}}{c_{1,L}} \cdot \left(A + B \cdot \frac{c_{2,L}}{c_{1,L}} \right) \quad (4-64)$$

mit

\bar{P}_n Mittlerer Polymerisationsgrad des Copolymeren

- A* Temperaturabhängige Konstante für den Wasserstoffeinfluss (Tabelle 18)
B Temperaturabhängige Konstante für den Comonomereinfluss (Tabelle 18)

Für den Grenzfall der Homopolymerisation von Ethylen ($c_{2,L} \rightarrow 0$) hängt der mittlere Polymerisationsgrad \bar{P}_n nur von der Konstanten *A* ab. Da für jeden Kettenabbruch ein Wasserstoffmolekül verbraucht wird, ist der Wasserstoffverbrauch durch die Polymerisation über die folgende Gleichung

$$\frac{dn_3}{dt} = \frac{1}{\bar{P}_n} \cdot \frac{dn_1}{dt} \quad (4-65)$$

mit dem Monomerverbrauch verbunden [Choi,106].

Desaktivierung des Katalysators

Der Verbrauch des Ethylens berechnet sich nach Gleichung (4-62) aus der Konzentration des gelösten Ethylens c_I , der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($k_p \cdot f$) und der Stoffmenge n_{Cat} des Katalysators im Reaktor.

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($k_p \cdot f$) hängt in komplexer Weise von mehreren Einflussgrößen wie der Alterung der aktiven Zentren, der Temperatur, der Wasserstoffkonzentration und vom molaren Verhältnis Cokatalysator zu Katalysator ab. Für diese Abhängigkeiten ist es üblich, einen Ansatz der Form

$$(k_p \cdot f) = (k_p \cdot f)_0 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot f_{Al} \cdot f_T \quad (4-66)$$

mit

- | | |
|-------------------|--|
| $(k_p \cdot f)_0$ | Normierte Aktivität des Katalysators in $[m^3 \cdot h^{-1} \cdot kmol^{-1}]$ |
| f_2 | Faktor für den Einfluss des 1-Butens |
| f_3 | Faktor für den Einfluss des Wasserstoffs |
| f_{Al} | Faktor für den Einfluss des Katalysator-Cokatalysator-Verhältnis |
| f_T | Faktor für den Einfluss der Temperatur |

zu verwenden, der die unterschiedlichen Einflüsse in unabhängige Terme aufspaltet [Emig,128; Baerns,108]. Aus (4-62) und (4-66) ergibt sich die Gleichung

$$n_{Cat} \cdot (k_p \cdot f) = n_{Cat} \cdot (k_p \cdot f)_0 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot f_{Al} \cdot f_T \quad (4-67)$$

die als Katalysatoraktivität im Reaktor bezeichnet wird. Die Stoffmenge n_{Cat} ist die Gesamtzahl aller zum jeweiligen Zeitpunkt im Reaktor enthaltenen Katalysatorzentren. Die zeitliche Änderung der Katalysatoraktivität ergibt sich aus der Bilanz der ein- und ausfließenden Katalysatoraktivitäten sowie der Alterung:

$$\frac{d(n_{Cat} \cdot (k_p \cdot f)_0)}{dt} = (n_{Cat} \cdot (k_p \cdot f)_E) - (n_{Cat} \cdot (k_p \cdot f)_A) - (n_{Cat} \cdot (k_p \cdot f)_{Alt}) \quad (4-68)$$

Die pro Zeiteinheit einfließende Katalysatoraktivität $(n_{Cat} \cdot (k_p \cdot f)_E)$ berechnet sich aus der zufließenden Katalysatorstoffmenge und der Konstanten k_p und der Effektivität f des einfließenden Katalysators

$$(n_{Cat} \cdot (k_p \cdot f)_E) = \dot{n}_{Cat} \cdot (k_p \cdot f)_E \quad (4-69)$$

Die Effektivität f des Katalysators nimmt bei der Ziegler-Polymerisation infolge Alterung nach der Funktion

$$f(t) = f_0 \cdot e^{-k_Z \cdot t} \quad (4-70)$$

exponentiell ab.

$f(t)$	Effektivität des Katalysators zu einem bestimmten Alterungszeitpunkt t
f_0	Effektivität des Katalysators zum Zeitpunkt des Eintretens in den Reaktor, d.h. zu Beginn der Polymerisationsreaktion am Katalysator
k_Z	Alterungskonstante [h^{-1}]
t	Zeit [h]

Die zeitliche Abnahme zu einem Zeitpunkt $t = t_1$ beträgt dann nach Gleichung (4-70)

$$\left. \frac{df(t)}{dt} \right|_{t=t_1} = -k_Z \cdot f_0 \cdot e^{-k_Z \cdot t_1} = -k_Z \cdot f(t_1) \quad (4-71)$$

Damit lässt sich die Effektivitätsabnahme für jedes einzelne Aktivatorkorn aus der aktuellen Effektivität durch Multiplikation mit der Katalysatorzerfallskonstanten k_Z bestimmen. Hiermit folgt für den Betrag der Änderung der Katalysatoraktivität durch Alterung

$$(n_{Cat} \cdot (k_p \cdot f)_{Alt}) = (n_{Cat} \cdot (k_p \cdot f)_0) \cdot k_Z \quad (4-72)$$

Die ausfließende Katalysatoraktivität setzt sich aus der im Reaktor enthaltenen Aktivität und dem Verhältnis zwischen ausfließendem Volumenstrom zum flüssigen Reaktorinhalt wie folgt zusammen:

$$\left(n_{Cat} \cdot \left(\dot{k}_p \cdot f\right)_A\right) = \left(n_{Cat} \cdot \left(k_p \cdot f\right)_A\right) \cdot \frac{\dot{V}_{L,A}}{V_L} \quad (4-73)$$

An der Phasengrenze flüssig/fest (LS) ergibt sich für die einzelnen Stoffe i folgender Verbrauch durch die Polymerisationsreaktionen:

$$\dot{n}_{1,LS} = \frac{dn_1}{dt} = (k_p f) \cdot c_1 \cdot n_{Cat} \quad (\text{Ethylen}) \quad (4-74)$$

$$\dot{n}_{2,LS} = \frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{r_1} \cdot (k_p f) \cdot c_2 \cdot n_{Cat} \quad (1 - \text{Buten}) \quad (4-75)$$

$$\dot{n}_{3,LS} = \frac{dn_3}{dt} = \frac{1}{P_n} \cdot \frac{dn_1}{dt} \quad (\text{Wasserstoff}) \quad (4-76)$$

$$\dot{n}_{4,LS} = 0 \quad (\text{Inerten}) \quad (4-77)$$

$$\dot{n}_{5,LS} = 0 \quad (\text{Dispergiermittel}) \quad (4-78)$$

Mit den Gleichungen (4-74) bis (4-78) sowie (4-19) sind die Stoffströme $\dot{n}_{i,L,Rk}$ und $\dot{n}_{i,S,Rk}$ der einzelnen Komponenten i in den Bilanzgleichungen (4-6) und (4-7) durch

$$\dot{n}_{i,L,Rk} = \dot{n}_{i,GL} - \dot{n}_{i,LS} \quad (4-79)$$

$$\dot{n}_{i,S,Rk} = \dot{n}_{i,LS} \quad (4-80)$$

vollständig bestimmt.

4.1.3.4 Sonstige Zusammenhänge

Für das Gemisch aus der Flüssigkeit und Feststoff ergibt sich eine gemeinsame Verweilzeit, weil eine getrennte Entnahme dieser Phasen nicht möglich ist:

$$\tau = \frac{\text{Reaktionsvolumen}}{\text{austretender Volumenstrom}} = \frac{V_{SP}}{\dot{V}_{L,A} + \dot{V}_{S,A}} \quad (4-81)$$

mit

τ	Verweilzeit der Suspension in [h ⁻¹]
V_{SP}	Volumen der Suspension im Reaktor in [m ³]
$\dot{V}_{L,A}$	Volumenstrom der austretenden Flüssigkeit in [m ³ ·h ⁻¹]
$\dot{V}_{S,A}$	Volumenstrom des austretenden Feststoffes in [m ³ ·h ⁻¹]

Die **Feststoffbeladung** gibt das Verhältnis des erzeugten Polymermassenstroms zum flüssigen Massenstrom im Ausfluss an:

$$\Phi = \frac{\dot{m}_{S,A}}{\dot{m}_{L,A}} \quad (4-82)$$

mit

$\dot{m}_{S,A}$	Massenstrom des ausfließenden Feststoffes in [kg·h ⁻¹]
$\dot{m}_{L,A}$	Massenstrom des ausfließenden Flüssigkeit in [kg·h ⁻¹]

Eine weitere in der industriellen Praxis verwendete Größe ist die **Raum-Zeit-Ausbeute**, die sich aus dem Massenstrom des Monomeren dividiert durch das Suspensionsvolumen ergibt:

$$RZA = \frac{\dot{m}_{1,E}}{V_{SP}} \quad (4-83)$$

Die **Katalysator-Produktivität** ist eine weitere Kenngröße des Prozesses. Sie gibt an, wie viel Ethylen pro Stoffmenge Katalysator polymerisiert wird. Dabei wird vereinfachend angesetzt, dass 99% des zufließenden Ethylens polymerisiert wird.

$$KA = \frac{m_P}{n_{Cat}} \quad (4-84)$$

mit

m_P	Masse des Polymeren in [kg]
n_{Cat}	Stoffmenge des Katalysators in [kmol]

4.1.3.5 Produktkennwerte

Das aus der Suspensionspolymerisation entstehende Produkt PE-HD wird durch mehrere Kennwerte beschrieben. Im Wesentlichen sind dies der Polymerisationsgrad, die Einbaurrate des Comonomeren, der Schmelzindex und die Dichte des Polymeren.

Der Polymerisationsgrad \bar{P}_n gibt die mittlere Kettenlänge des Makromoleküls an. Er wird deshalb auch als P_{Korn} bezeichnet. Wie die Gleichung (4-64) zeigt, ist er bestimmt durch die Konzentrationsverhältnisse der Reaktionsteilnehmer Ethylen, 1-Buten und Wasserstoff in der flüssigen Phase.

$$P_{Korn} = \frac{1}{\frac{c_{3,L}}{c_{1,L}} \cdot \left(A + B \cdot \frac{c_{2,L}}{c_{1,L}} \right)} \quad (4-85)$$

Der mittlere Polymerisationsgrad P_n eines Gemischs berechnet sich über den Kehrwert der gewichteten Mittelwerte der P_n Bestandteile

$$P_n = \frac{1}{\sum_i \frac{x_{m,i}}{P_{n,i}}} \quad (4-86)$$

wobei $x_{m,i}$ den Massenanteil der Komponente i an der Gesamtmasse enthält. Im Modell beschreibt eine Differentialgleichung, wie sich der mittlere Polymerisationsgrad mit der Zeit ändert. Dies erfolgt einerseits durch Bildung einer bestimmten Menge mit dem aktuell hergestellten Polymerisationsgrad P_{Korn} , andererseits durch Abfluss eines Teils des Gemischs mit dem Mittelwert P_n . Da das Modell so aufgebaut sein soll, dass auch mehrere Reaktoren hintereinander geschaltet werden können, ist zusätzlich der Zufluss des Gemischs mit dem Mittelwert $P_{n,Ein}$ zu berücksichtigen.

Durch Erweiterung um die gesamte Polymermasse im Reaktor m_S ergibt sich aus Gleichung (4-86)

$$P_n = \frac{1}{\sum_i \frac{x_{m,i}}{P_{n,i}}} = \frac{1}{\sum_i \frac{M_i}{m_S \cdot P_{n,i}}} = m_S \cdot \frac{1}{\sum_i \frac{M_i}{P_{n,i}}} \quad (4-87)$$

Durch Anwendung der Kettenregel für Ableitungen erhält man:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{P_n}{m_S} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\sum_i \frac{M_i}{P_{n,i}}} \right) = \frac{-\frac{d}{dt} \left(\sum_i \frac{M_i}{P_{n,i}} \right)}{\left(\sum_i \frac{M_i}{P_{n,i}} \right)^2} = m_S \cdot \left(\frac{1}{\sum_i \frac{M_i}{P_{n,i}}} \right) \quad (4-88)$$

und aus

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_i \frac{M_i}{P_{n,i}} \right) = \frac{\dot{m}_S}{P_{n,N}} - \frac{\dot{m}_{S,A}}{P_{n,A}} + \frac{\dot{m}_{S,E}}{P_{n,E}} \quad (4-89)$$

ergibt sich schließlich

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{P_n}{m_S} \right) = -\frac{P_n^2}{m_S} \cdot \left(\frac{\dot{m}_{S,E}}{P_{n,E}} + \frac{\dot{m}_{LS}}{P_{n,N}} - \frac{\dot{m}_{S,A}}{P_{n,A}} \right) \quad (4-90)$$

mit

$P_n = P_{Reaktor}$	Mittlerer Polymerisationsgrad des Gemischs im Reaktor
$P_{n,E}$	Mittlerer Polymerisationsgrad des einfließenden Gemischs
$P_{n,N} = P_{Korn}$	Mittlerer Polymerisationsgrad des neu entstehenden Gemischs
$P_{n,A} = P_{Reaktor}$	Mittlerer Polymerisationsgrad des ausfließenden Gemischs
$\dot{m}_{S,E}$	Menge des einfließenden Polymeren in $[\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}]$
\dot{m}_{LS}	Menge des entstehenden Polymeren in $[\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{m}_{S,A}$	Menge des abfließenden Polymeren in $[\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}]$
m_S	Menge des Polymeren im Reaktor in $[\text{kg}]$

Die **mittlere Einbaurate E** gibt den Anteil der Comonomermoleküle an, die im Mittel auf ein Monomermolekül im Polymermolekül entfallen:

$$E = \frac{\dot{n}_{2,L}}{\dot{n}_{1,L}} \quad (4-91)$$

mit

$\dot{n}_{2,S,A}$	Stoffstrom, fest der Komponente 2 (Comonomer) in $[\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{n}_{1,S,A}$	Stoffstrom, flüssig der Komponente 1 (Monomer) in $[\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}]$

Diese Produktkennwerte wie die Einbaurate des Comonomeren und der mittlere Polymerisationsgrad sind charakteristische Produktkenndaten. Sie sind jedoch im Betrieb nur mit enormem Aufwand und zeit-behaftet messbar. Deshalb werden

indirekte Größen verwendet, die mit der Einbaurrate und dem Polymerisationsgrad korreliert sind. Üblicherweise werden in der Praxis der Schmelzindex MFR und die Dichte des Polymeren angegeben und zur Beurteilung der Produktqualität herangezogen. Während der Schmelzindex eine Funktion des Polymerisationsgrades ist, hängt die Dichte von der Einbaurrate und dem Schmelzindex und damit ebenfalls vom Polymerisationsgrad ab.

Der **MFR-Wert** gibt an, wie viel Polymermasse bei einer Temperatur von 190 °C in 10 Minuten durch eine Düse gepresst werden kann. Bei gleichen Molmassen-Verteilungen wurde folgende Abhängigkeit vom mittleren Polymerisationsgrad empirisch ermittelt [Choi,106]:

$$\log_{10}(MFR) = 9,24 - 3,10 \cdot \log_{10}(\bar{P}_n) \quad (4-92)$$

Daraus folgt für den Schmelzindex am Katalysatorkorn MFR_{Korn} und den Schmelzindex des Stoffgemischs im Reaktor $MFR_{Reaktor}$

$$MFR_{Korn} = 10^{(9,24 - 3,18 \cdot \log_{10} P_{Korn})} \quad (4-93)$$

$$MFR_{Reaktor} = 10^{(9,24 - 3,18 \cdot \log_{10} P_{Reaktor})} \quad (4-94)$$

Die **Dichte** des Polymeren am Katalysatorkorn hängt nach [Böhm,75] von der Einbaurrate E und vom MFR Wert in folgender Weise ab:

$$\rho_{Korn} = k_1 - k_2 \cdot E + k_3 \cdot \log_{10}(MFR_{Korn}) \quad (4-95)$$

mit

ρ_{Korn}	Dichte des entstehenden Polymeren in [kg·m ⁻³]
$k_1=0.952$	Parameter in [kg·m ⁻³]
$k_2=1.5$	Dichtekoeffizient für Comonomereinbau in [kg·m ⁻³]
$k_3=0.00815$	Parameter in [kg·m ⁻³]

Die Dichte eines Stoffgemischs berechnet sich aus:

$$\rho_{Reaktor} = \sum x_{m,i} \cdot \rho_i \quad (4-96)$$

Die Änderung der Dichte hängt damit vom Zu- und Abfließen eines Massenanteils mit der jeweiligen Dichte ab. Damit erhält man für das Produkt der Dichte mit der Molmenge des Polymeren n_s die Differentialgleichung

$$\frac{d(n_s \cdot \rho_{Reaktor})}{dt} = \dot{n}_{S,E} \cdot \rho_E + \dot{n}_{LS} \cdot \rho_{Nn} - \dot{n}_{S,A} \cdot \rho_A \quad (4-97)$$

mit

$\rho_{Reaktor}$	Dichte des Stoffgemischs im Reaktor in $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
ρ_E	Dichte des einfließenden Polymeren in $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$\rho_N = \rho_{Korn}$	Dichte des entstehenden Polymeren in $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$\rho_A = \rho_{Reaktor}$	Dichte des ausfließenden Polymeren in $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
n_s	Stoffmenge des Polymeren in $[\text{kmol}]$

Die Abhängigkeiten der Formeln gelten mit hinreichender Genauigkeit für sehr große Bereiche:

$$\begin{aligned} 2000 &\geq \bar{P}_n \geq 200 \\ 100 &\geq MFR \geq 0.1 \\ \frac{1}{400} &\geq E \geq \frac{1}{80} \end{aligned}$$

4.1.4 Modell des Nachreaktors

In der Polymerisationsanlage dient der Nachreaktor zur Polymerisation des restlichen Ethylens. Das Modell des Nachreaktors ist deshalb analog zum Polymerisationsreaktor aufgebaut. Die Zusammensetzung des zufließenden Volumenstromes entspricht der des ausfließenden Volumenstromes aus dem Polymerisationsreaktor. Weitere Zuflüsse existieren nicht. Da Polymerisations- und Nachreaktor im Aufbau lediglich geringe Unterschiede aufweisen (Abb. 4-17), können zum Zweck der Modellbildung jeweils gleiche strukturelle Abstraktion und physikalisch-chemische Beziehungen zugrunde gelegt werden.

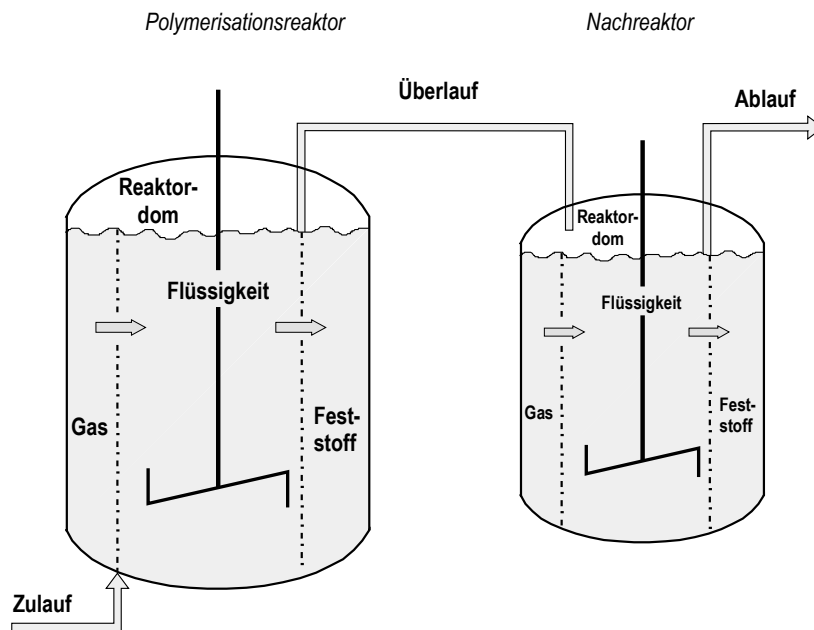


Abb. 4-17: Modell des Nachreaktors

4.1.5 Modell des Dispergiermittelkreislaufs

Das Dispergiermittel dient zum Transport der Komponenten in den Reaktor und des Polymeren aus dem Reaktor, zur Ausbildung einer homogenen Verteilung der suspendierten Katalysator- bzw. Polymerteilchen und zur Abfuhr der entstehenden Reaktionswärme. Das Dispergiermittel besteht überwiegend aus Hexan, enthält jedoch nach dem Polymerisationsreaktor geringe Anteile der gelösten Reaktanden Ethylen, 1-Buten und Wasserstoff. Während Ethylen im Nachreaktor bei der Restpolymerisation vollständig verbraucht wird und der Wasserstoff über das Abgas ausgeschleust wird, verbleibt ein Teil des 1-Butens im Dispergiermittel und muss weiter berücksichtigt werden. Das Modell des Dispergiermittelkreislaufs schätzt die verbleibende Menge an 1-Buten, die über die Mutterlauge wieder in den Reaktor zurückfließen.

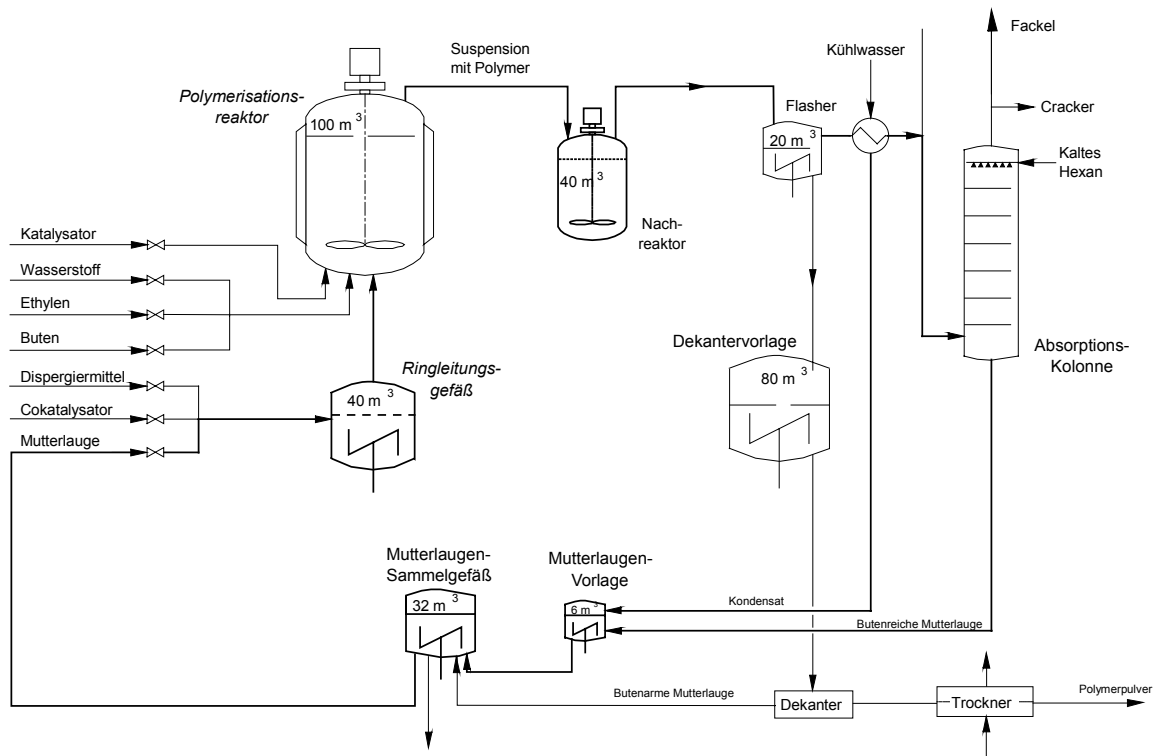


Abb. 4-18: Modell des Dispergiertmittelkreislaufs

Im Dispergiertmittelkreislauf befinden sich eine Reihe von Behältern ohne chemische Reaktion. Jeder dieser Behälter stellt ein Verzögerungsglied 1. Ordnung dar, so dass der gesamte Dispergiertmittelkreislauf aus einfachen Proportional-Elementen mit Verzögerungen 1. Ordnung (PT₁-Element) aufgebaut werden kann [Föllinger,10]:

$$T_1 \cdot \frac{dn_A(t)}{dt} + n_A(t) = K_p \cdot n_E(t) \quad (4-98)$$

mit

$n_A(t)$	Stoffstrom am Ausgang des Behälters
$n_E(t)$	Stoffstrom am Eingang des Behälters
T_1	Verzögerungszeitkonstante
K_p	Proportionalverstärkung

4.1.6 Modell der Messgeräte

Im Allgemeinen können zur Berechnung der Modelle die zur Verfügung stehenden Messwerte wie Zuflüsse, Temperatur, Stand direkt verwendet werden, sofern sie eine ausreichende Genauigkeit besitzen. Beim Vergleich der gemessenen und der mit Hilfe des Modells geschätzten Drücke ist dies jedoch nicht der Fall, so dass hier die

zusätzliche Modellierung der Gasanalyse erforderlich ist. Grund hierfür ist, dass die Gasanalysengeräte über einen Messgaskühler an den Prozess angeschlossen sind, in dem der überwiegende Teil des Dispergiermittels kondensiert und so von den Messgeräten ferngehalten werden kann. Durch die Abkühlung ändern sich die Löslichkeiten der Gase in dem Dispergiermittel, so dass ein Teil der Gase mit dem Dispergiermittel in den Reaktor zurückfließt. Hierdurch ändert sich die Zusammensetzung des Messgases. Es wurde ein einfaches Modell entwickelt, das den Gaskühler bei definierter Temperatur nachbildet.

Zur Bestimmung der Partialdrücke ist es notwendig, die Zusammensetzung des Gases im Reaktor zu kennen. Hierzu wird Gas aus dem Reaktordom abgezogen und einem Gasanalysator zugeführt. Aufgrund der hohen Temperaturen im Reaktor und des Dispergiermittelanteils im Gas wird das Gas zunächst in einem Messgaskühler stark abgekühlt.

Der Messgaskühler besteht aus einem Rohr mit dem Durchmesser $\frac{3}{4}$ Zoll, das von einer Kühlsole umspült wird. Die Temperatur am Austritt des Messgaskühlers wird erfasst und über den Solezufluss geregelt. Nach einem Abscheider wird das Messgas auf einen niedrigen Druck (ca. 0,1-0,12 MPa) entspannt und den Messgeräten zugeführt. Der auf der Niederdruckseite eingestellte Gasstrom beträgt ca. 100-200 dm³/h (Abb. 4-19).

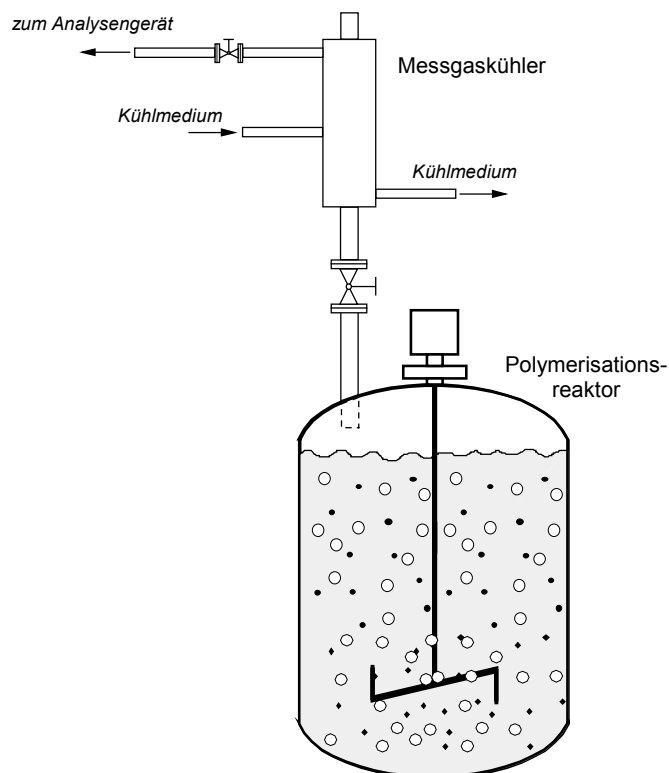


Abb. 4-19: Entnahmesystem für Gasanalysen

Durch die Abkühlung kondensiert der größte Teil des Dispergiermittels. Die Flüssigkeit entsteht auf der Außenwand des Gasrohres und fließt zurück in den Reaktor. So entsteht ein Flüssigkeitsfilm. An der Grenzschicht zwischen diesem Flüssigkeitsfilm und dem Gasstrom findet ein Stoffaustausch statt, der mit denselben Ansätzen beschrieben werden kann wie der Austausch im Polymerisationsreaktor. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Löslichkeit der Gase in der Flüssigkeit beschreibenden Henry-Koeffizienten von der Temperatur abhängen und deshalb im Messgaskühler andere Werte annehmen als im Reaktor. Für die Modellierung wurden folgende Vereinfachungen getroffen:

1. Es wird von einem homogenen Gas- und Flüssigkeitsraum ausgegangen, d.h. die räumlichen Unterschiede in dem Gas und in dem Flüssigkeitsfilm werden vernachlässigt. Damit kann der Gas- und Flüssigkeitsraum durch einen Rührkesselreaktor nachgebildet werden.
2. Die Temperatur im Gas- und Flüssigkeitsraum ist konstant.
3. Der spezifische Stoffübergangskoeffizient $(k_L a)_i$ besitzt denselben Wert wie im Polymerisationsreaktor.

Die Parameter des Rührkessels bestimmen sich dann wie folgt:

Das Volumen setzt sich aus der Rohrlänge, dem Außenradius des Rohres und der Wandstärke zusammen:

$$V_{Gk} = \pi \cdot l \cdot (R_a - d_w)^2 = \pi \cdot 1 \text{ m} \cdot (9,5 \text{ mm} - 2 \text{ mm})^2 = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^3\text{]} \quad (4-99)$$

mit

V_{Gk}	Volumen des Gaskühlers in [m ³]
l	Länge des Rohres in [m]
R_a	Außenradius des Rohres in [mm]
d_w	Wandstärke des Rohres in [mm]

Das Volumen des Flüssigkeitsfilms berechnet sich aus der Filmdicke, Wandfläche und dem Innendurchmesser zu

$$V_{L,Gk} = 2 \cdot \pi \cdot \frac{d_I}{2} \cdot l \cdot d_F = \pi \cdot 15 \text{ mm} \cdot 1 \text{ m} \cdot 0,5 \text{ mm} = 0,0000236 \text{ [m}^3\text{]} \quad (4-100)$$

mit

$V_{L,Gk}$	Volumen des Flüssigkeitsfilms im Gaskühlers in [m ³]
d_I	Innendurchmesser des Rohres in [mm]
d_F	Filmdicke in [mm]

Die Temperatur des abgekühlten Messgases beträgt $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ein Gasentnahmestrom von $200\text{ dm}^3/\text{h}$ auf der Niederdruckseite ($0,1\text{ MPa}_{\text{abs.}}$) entspricht einem Strom von $23,53\text{ dm}^3/\text{h} = 0,02353\text{ [m}^3\cdot\text{h}^{-1}\text{]}$ bei einem Polymerisationsdruck von $0,75\text{ [MPa}_{\text{ü}}\text{]}$.

Im Messgaskühler herrscht der gleiche Druck wie im Reaktor. Weil die geregelte Gasentnahme am Ende des Kühlers erfolgt und im Kühler einerseits durch die Abkühlung eine Volumenabnahme der Gase stattfindet und andererseits Gas durch den Übergang in die Flüssigkeit „verloren“ geht, muss die Gasentnahme aus dem Reaktor größer sein als der Messgasstrom. Für die Modellierung müssen beide Gasströme bekannt sein. Hierzu wird gedanklich angenommen, dass zwischen dem Polymerisationsreaktor und Messgaskühler eine Pumpe ist, die so viel Gas in den Messgaskühler pumpt, bis in beiden Räumen derselbe Druck herrscht. Die Pumpe wird von einem Druckregler geregelt, der als Sollwert den Druck des Polymerisationsreaktors erhält. Ein zweiter, ebenfalls nur gedanklicher Regelkreis lässt so viel Flüssigkeit zurück in den Reaktor laufen, dass der Stand in dem Messgaskühler konstant ist. Er bildet also das Zurücktropfen der kondensierten Flüssigkeit in den Reaktor dar. Abb. 4-20 stellt das Modell des Messgaskühlers dar.

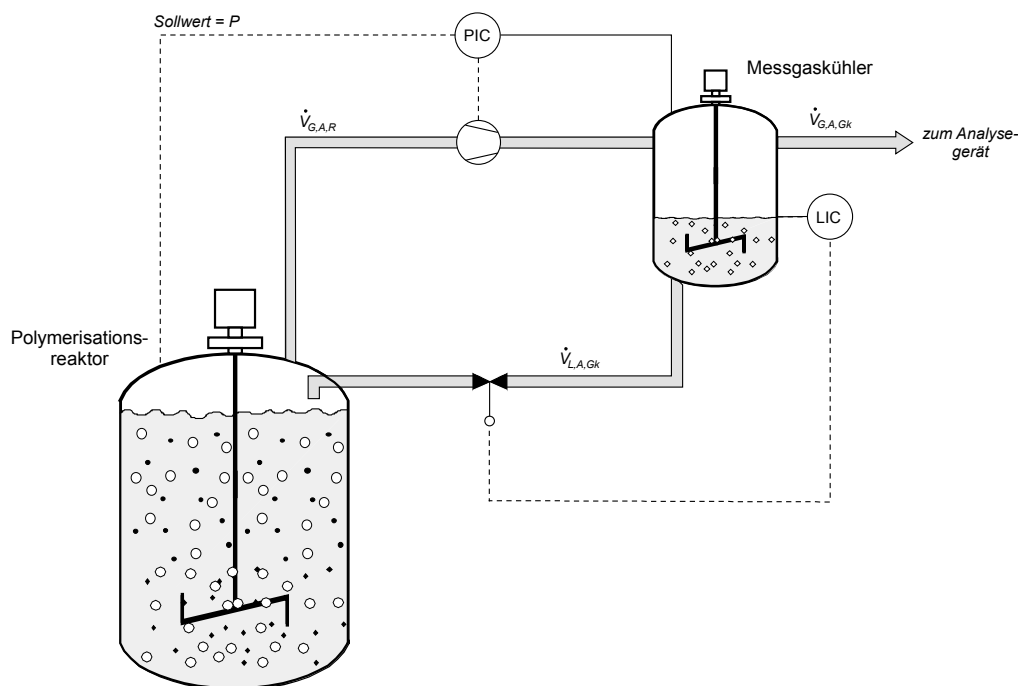


Abb. 4-20: Modell des Messgaskühlers

Das Modell des Messgaskühlers ist im wesentlichen eine Kopie des Modells des Polymerisationsreaktors, das um die beiden Regler PIC und LIC ergänzt wurde. Die Gleichung des PIC-Reglers lautet

$$\dot{V}_{G,A,R} = K_p \cdot \left(\Delta P + \frac{1}{T_N} \cdot \int_0^t \Delta P \, dt \right) \quad (4-101)$$

mit den Reglerparametern $K_p = -0,2$ und $T_n = 0,1$. Für die Gleichung des LIC-Reglers gilt

$$\dot{V}_{L,A,Gk} = K_p \cdot \left(\Delta L + \frac{1}{T_N} \cdot \int_0^t \Delta L \, dt \right) \quad (4-102)$$

mit den zugehörigen Reglerparametern $K_p = 0,2$ und $T_n = 0,3$.

4.1.7 Modell der Stoffdaten

Für die mathematische Beschreibung der Homopolymerisation von Ethylen und der Copolymerisation von Ethylen mit 1-Buten zu hochdichtem Polyethylen werden unter anderem Stoffdaten der an der Reaktion beteiligten Substanzen benötigt. Diese Stoffdaten sind naturgemäß unabhängig vom jeweiligen Modell oder Prozess, so dass es sinnvoll ist, sie in Form eines eigenen Modells bei der Modellierung zu berücksichtigen.

Für die Produktion des Polyethylens wird als Dispergiermittel ein Leichtbenzin eingesetzt, das überwiegend aus Hexan besteht. Für dieses Dispergiermittel müssen die Henry-Koeffizienten und die Löslichkeit der an der Reaktion beteiligten Stoffe ermittelt werden. Außerdem werden die Dichten, die Molmassen, Realgasfaktoren und kinetischen Parameter für die Modellierung benötigt. Alle Stoffdaten sind im Anhang A erläutert. Hierzu gehören folgende Daten:

- Sättigungsdampfdruck des Dispergiermittels (A-2)
- Löslichkeit von Ethylen im Dispergiermittel (A-3.1)
- Löslichkeit von 1-Buten im Dispergiermittel (A-3.2)
- Löslichkeit von Wasserstoff im Dispergiermittel (A-3.3)
- Löslichkeit von Stickstoff im Dispergiermittel (A-3.4)
- Dichten im Gasraum (A-4)
- Dichten der Flüssigkeiten (A-5)
- Realgasfaktoren (A-6)
- Molmassen (A-7)
- Stoffübergangsparameter (A-8)
- Kinetische Konstanten (A-9)
- Katalysatoraktivität (A-10)

4.2 Entwurf der Modellrückführung

Im vorliegenden Kapitel wird die Modellrückführung des Systembeobachters nach dem im Kapitel 3 vorgestellten Prinzip am Beispiel der Ziegler-Polymerisation von Ethylen nach dem Suspensions-Verfahren hergeleitet.

Das in Kapitel 4.1 hergeleitete Prozessmodell kann in vektorieller Form durch die Gleichung (3-4) in Zustandsraumdarstellung mit den Zustandsgrößen $\hat{x}(t)$, Eingangsgrößen $u(t)$ und den Ausgangsgrößen $\hat{y}(t)$ beschrieben werden. Hierzu wird der in Abb. 4-21 dargestellte Polymerisationsreaktor mit den zugehörigen Ein- und Ausgangsgrößen näher betrachtet. Er bildet den Kern des Polymerisationsprozesses.

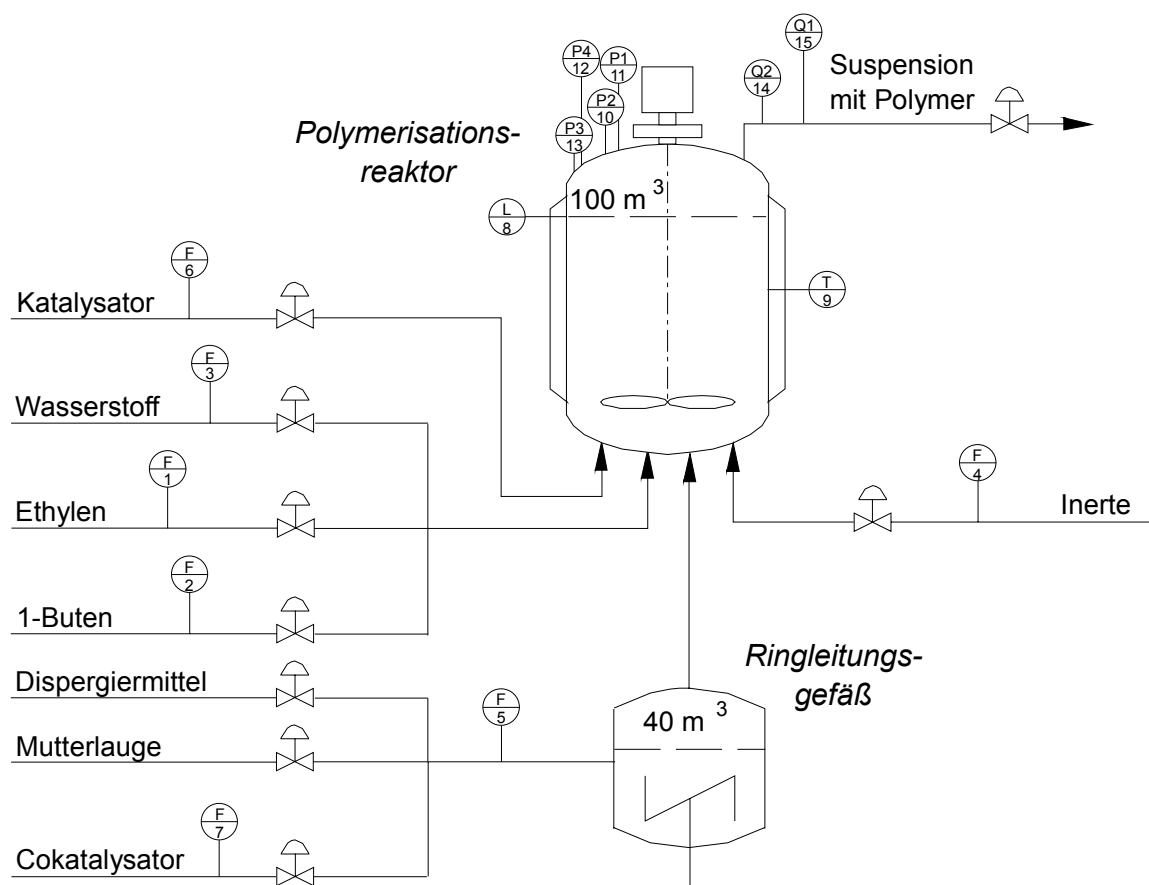


Abb. 4-21: Polymerisationsreaktor mit Ein- und Ausgangsgrößen

Die im Polymerisationsprozess auftretenden Prozessgrößen können in Eingangs- und Ausgangs-, Zustands- und Messgrößen unterteilt werden. Wie in Abb. 4-21 ersichtlich, sind neun Eingangsgrößen (Abb. 4-21, Nr. 1-9) vorhanden. Durch das im Polymerisationsreaktor vorhandene 3-phasige Reaktionssystem und die getrennte Bilanzierung der einzelnen Phasen müssen die Eingangsgrößen der Stoffströme Ethylen, 1-Buten, Wasserstoff, Inerte und Dispergiertmittel (F1-F5) in jeder Phase berücksichtigt werden. Damit ergibt sich eine Erweiterung des Eingangsvektors von 9 auf 19 Größen. Der

Eingangsgrößenvektor $\mathbf{u}(t)$ (vgl. Abb. 3-4) enthält gemäß Abb. 4-21 folgende Komponenten:

$$u_i = \dot{m}_{i,G,E} \quad \forall i = 1, \dots, 5 \quad \text{Massenströme der gasförmigen Reaktoreingänge} \quad (4-8)$$

$$u_{i+5} = \dot{m}_{i,L,E} \quad \forall i = 1, \dots, 5 \quad \text{Massenströme der flüssigen Reaktoreingänge} \quad (4-9)$$

$$u_{i+10} = \dot{m}_{i,S,E} \quad \forall i = 1, \dots, 5 \quad \text{Massenströme der festen Reaktoreingänge} \quad (4-10)$$

$$u_{16} = \dot{n}_{Al,E} \quad \text{Stoffmengenstrom des zufließenden Cokatalysators} \quad (4-11)$$

$$u_{17} = \dot{n}_{Cat,E} \quad \text{Stoffmengenstrom des zufließenden Katalysators} \quad (4-12)$$

$$u_{18} = L \quad \text{Füllstand des Reaktors}$$

$$u_{19} = T \quad \text{Temperatur des Reaktors}$$

Da im vorliegenden Fall keine messbaren Störgrößen vorhanden sind, ergibt sich der folgende transponierte Eingangsvektor $\mathbf{u}(t)$:

$$\mathbf{u}(t) = [\dot{m}_{1,G,E} \quad \dot{m}_{2,G,E} \quad \dot{m}_{3,G,E} \quad \dot{m}_{4,G,E} \quad \dot{m}_{5,G,E} \quad \dot{m}_{1,L,E} \quad \dot{m}_{2,L,E} \quad \dot{m}_{3,L,E} \quad \dot{m}_{4,L,E} \quad \dot{m}_{5,L,E} \quad \dot{m}_{1,S,E} \quad \dot{m}_{2,S,E} \quad \dot{m}_{3,S,E} \quad \dot{m}_{4,S,E} \quad \dot{m}_{5,S,E} \quad \dot{n}_{Al,E} \quad \dot{n}_{Cat,E} \quad L \quad T]^T \quad (4-103)$$

Im vorliegenden Fall (vgl. Abb. 4-21) stehen die Messgrößen Partialdruck Ethylen, 1-Buten, und Wasserstoff, sowie der Gesamtdruck (Abb. 4-21, Nr. 10-12) zur Verfügung. Zu einzelnen Messzeitpunkten liegen weiterhin die totzeitbehafteten Produkteigenschaften Schmelzindex (Abb. 4-21, Nr. 14) und Dichte (Abb. 4-21, Nr. 15) über die dem Reaktor entnommene Gemischprobe vor. Damit ergibt sich der folgende transponierte Ausgangsvektor $\mathbf{y}(t)$:

$$\mathbf{y}(t) = [P_1 \quad P_2 \quad P_3 \quad P \quad MFR \quad \rho]^T$$

Die Berechnung des Systemzustandes erfolgt anhand des in Kapitel 4.1 beschriebenen Prozessmodells. Darin besteht der Zustandsvektor aus den gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung, die sich aus der Bilanzierung von Ethylen, 1-Buten, Wasserstoff, Inerten und Dispergiermittel in gasförmigem (4-2) und gelöstem Zustand (4-3) sowie im Polymer (4-4) ergeben, ferner durch Bilanzierung des im Reaktor befindlichen Katalysators (4-11), des Cokatalysators (4-12) und durch Bilanzierung der im Reaktor enthaltenen Aktivität (4-68), Polymerketten (4-90) und der Dichte der Polymere (4-97).

Aus der Bilanzierung des Ethylens in der Gasphase (4-5) ergibt sich die erste Zustandsgröße :

$$\hat{x}_1(t) = n_{1,G} \quad (4-104)$$

Daraus ergeben sich für den Polymerisationsreaktor aus den oben genannten Gleichungen folgende weitere Zustandsgrößen:

$$\hat{\mathbf{x}}(t) = [n_{1,G} \quad n_{2,G} \quad n_{3,G} \quad n_{4,G} \quad n_{5,G} \quad n_{1,L} \quad n_{2,L} \quad n_{3,L} \quad n_{4,L} \quad n_{5,L} \quad n_{1,S} \quad n_{2,S} \quad n_{3,S} \quad n_{4,S} \quad n_{5,S} \quad n_{Al} \quad n_{Cat} \quad n_{Cat} (k_p f)_0 \left(\frac{P_n}{m_s} \right) n_S \cdot \rho_{Reaktor}]^T \quad (4-105)$$

Die in Kapitel 4.1 hergeleiteten Differentialgleichungen des Prozessmodells kann man durch Einsetzen der Zustandsvariablen $\hat{x}_i(t)$ und der Eingangsgrößen $u_i(t)$ in die Zustandsraumdarstellung wandeln. Im Fall der Bilanzgleichung über die Katalysatormenge im Reaktor (4-11) folgt aus (4-103) mit

$$u_{17}(t) = \dot{n}_{Cat,E} \quad (4-106)$$

und aus (4-105) mit

$$\hat{x}_{17}(t) = n_{Cat} \quad (4-107)$$

und

$$\hat{x}_{11}(t) = n_{1,S} \quad (4-108)$$

durch Einsetzen in die Gleichungen (4-11), zusammen mit den Gleichungen (4-31) bis (4-33) und (4-38) bis (4-42) schließlich die Zustandsgleichung für die Katalysatormenge

$$\dot{\hat{x}}_{17} = u_{17} - \hat{x}_{17} \cdot \frac{V_A \cdot (1 - G_A)}{\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}} + \hat{x}_{11} \cdot \sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{S,i}}} \quad (4-109)$$

Die weiteren Transformationen sind im Anhang A-12 aufgeführt.

Das Prozessmodell berechnet aus den zur Verfügung stehenden Eingängen $\mathbf{u}(t)$ und den Anfangsbedingungen \mathbf{x}_0 zahlreiche Größen. Besonders wichtig zur Führung des Prozesses im operativen Betrieb sind dabei die folgenden:

- Partialdruck Ethylen (P_1) (4-44)
- Partialdruck 1-Buten (P_2) (4-44)
- Partialdruck Wasserstoff (P_3) (4-44)
- Gesamtdruck (P) (4-45)
- Schmelzindex des polymeren Gemisches im Reaktor ($MFR_{Reaktor}$) (4-94)
- Dichte des polymeren Gemisches im Reaktor ($\rho_{Reaktor}$) (4-96)
- Schmelzindex am Katalysatorkorn (MFR_{Korn}) (4-93)
- Dichte des am Katalysatorkorn (ρ_{Korn}) (4-95)

Als Ausgangsgrößen (Messgrößen) $y(t)$, deren Werte $\hat{y}(t)$ auch im Prozessmodell berechnet werden, stehen für den Entwurf der Modellrückführung somit die in Abb. 4-22 dargestellten Größen zur Verfügung.

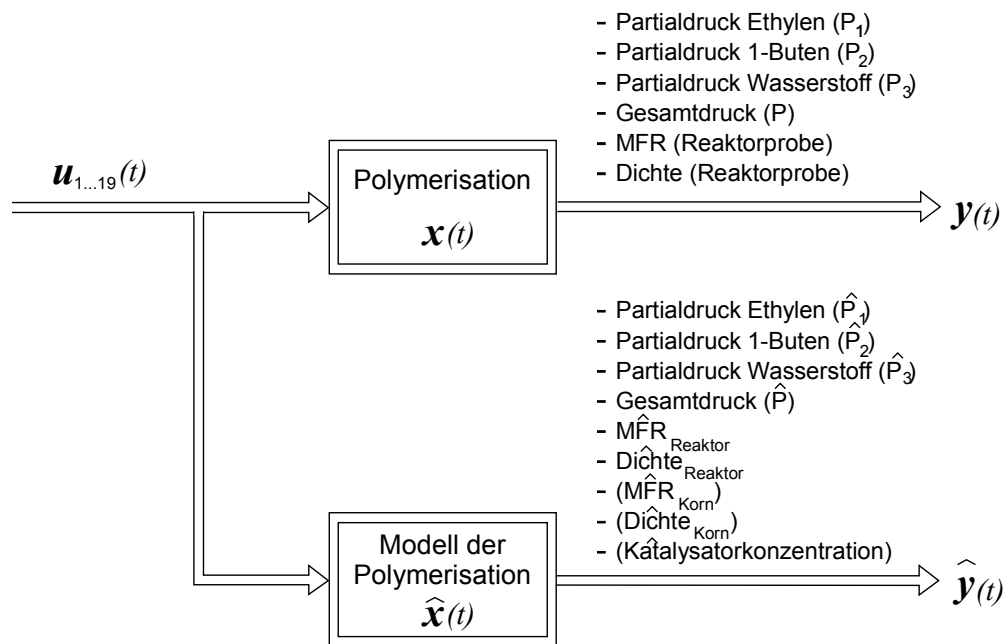


Abb. 4-22: Ein- und Ausgangsgrößen der Polymerisation und des Modells

Aus dem Polymerisationsbetrieb ist bekannt, dass nur sechs Messgrößen $y(t)$ für den Entwurf der Modellrückführung zur Verfügung stehen. Eine Überprüfung der Messungen ergab, dass zwar alle Messverfahren innerhalb der geforderten Toleranzen liegen, jedoch einige Störungen aufweisen, die bei der Verwendung der betreffenden Größe zur Korrektur des Modells zu Problemen führen. Diese Störungen sind einerseits durch die Kalibrierung der Gasanalysengeräte bei den Drücken und andererseits durch Falsch-Eingaben der Ergebnisse aus den Reaktorproben im Anlageninformationssystem verursacht. Um die Messungen dennoch für die Modellrück-

führung verwenden zu können, muss eine Plausibilitätsprüfung vorgeschaltet werden. Alle Größen besitzen laut Betriebspersonal eine ausreichende Empfindlichkeit auf Veränderungen im Prozess und werden deshalb zur Kontrolle der Synthese verwendet. Mit Ausnahme der Produkteigenschaften MFR und Dichte stehen alle Größen on-line zur Verfügung. Die letztgenannten Produkteigenschaften werden nur zu bestimmten Zeitpunkten analysiert. Dies geschieht durch die Auswertung einer Gemischprobe im Labor, die dem Reaktor entnommen wurde. Für die Auswertung werden beim MFR ca. 30-45 Minuten und bei der Dichte ca. 4 Stunden benötigt. Aus Interviews des Betriebspersonals, der Analyse der Prozesseingriffe, den stationären Polymerisationsbedingungen und des entwickelten Modells sind die den Schmelzindex und die Dichte beeinflussenden Prozessgrößen bekannt und in welcher Weise diese Größen vom Sollwert abweichen dürfen.

Damit lässt sich für die zurückgeführten Größen die folgende Hierarchie ableiten: Zunächst müssen die Partialdrücke korrekt bestimmt werden, wobei der Partialdruck des Monomeren Ethylen die oberste Priorität besitzt. Nach den Partialdrücken folgt der Gesamtdruck als Summe aller Partialdrücke. Die Polymereigenschaften MFR und Dichte hängen wiederum in komplexer Weise von den Partialdrücken ab. Für die Dichte ergibt sich nach (4-95) eine direkte Korrelation zum MFR. Da nur sechs Messgrößen zur Verfügung stehen und diese für die Steuerung der Polymersynthese unverzichtbar sind, werden alle Ausgangsgrößen $y(t)$ für die Modellrückführung verwendet. Zwar sind die Produkteigenschaften MFR und Dichte mit relativ großen Totzeiten behaftet und eignen sich deshalb nicht besonders gut für die Modellrückführung, dennoch müssen sie berücksichtigt und überprüft werden, um eine bleibende Abweichung des Prozessmodells zu verhindern. Wie in Abb. 4-22 dargestellt, werden außer den Produkteigenschaften des Polymergemisches (über alle Polymerpartikel im Reaktor; MFR_{Reaktor} , ρ_{Reaktor}) auch die viel wichtigeren Produkteigenschaften am gerade entstehenden Katalysatorpartikel (MFR_{Korn} , ρ_{Korn}) berechnet. Diese würden sich prinzipiell besser für die Modellrückführung eignen, können jedoch nicht verwendet werden, da keine vergleichbaren Messwerte zur Verfügung stehen. Damit lässt sich über folgende Differenzen eine Anpassung des Modells an das Prozessverhalten realisieren:

$$\begin{aligned} \Delta P_1 &= P_1 - \hat{P}_1 & \Delta P_2 &= P_2 - \hat{P}_2 & \Delta P_3 &= P_3 - \hat{P}_3 \\ \Delta P &= P - \hat{P} & \Delta MFR &= MFR_{\text{Probe}} - \hat{MFR}_{\text{Reaktor}} & \Delta \rho &= \rho_{\text{Probe}} - \hat{\rho}_{\text{Reaktor}} \end{aligned}$$

Fasst man diese Größen in einem Vektor zusammen, ergibt sich der in Abb. 3-4 dargestellte Rückführvektor $\tilde{y}(t)$:

$$\tilde{\mathbf{y}}(t) = \mathbf{y}(t) - \hat{\mathbf{y}}(t) = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \hat{y}_3 \\ \hat{y}_4 \\ \hat{y}_5 \\ \hat{y}_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_1 \\ P_3 \\ P_2 \\ P \\ MFR_{Probe} \\ \rho_{Probe} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \hat{P}_1 \\ \hat{P}_3 \\ \hat{P}_2 \\ \hat{P} \\ M\hat{F}R_{Reaktor} \\ \hat{\rho}_{Reaktor} \end{bmatrix} \quad (4-110)$$

Der Ausgangsvektor $\hat{\mathbf{y}}(t)$ setzt sich daraus wie folgt zusammen:

$$\hat{\mathbf{y}}(t) = \begin{bmatrix} \hat{P}_1 & \hat{P}_3 & \hat{P}_2 & \hat{P} & M\hat{F}R_{Reaktor} & \hat{\rho}_{Reaktor} \end{bmatrix}^T \quad (4-111)$$

Der nichtlineare Zusammenhang $\hat{\mathbf{g}}(\circ)$ zwischen den Zustandsgrößen $\hat{\mathbf{x}}(t)$ und den Ausgangsgrößen $\hat{\mathbf{y}}(t)$ des Modells lässt sich aus den Gleichungen (4-44), (4-45), (4-94) und (4-97) ableiten. Die erste Ausgangsgröße des Prozessmodells, der Partialdruck Ethylen, ergibt sich aus Gleichung (4-44) zu

$$\hat{y}_1(t) = P_1 = \frac{n_{1,G} \cdot Z_1 \cdot R \cdot T}{V_G} \quad (4-112)$$

Durch Einsetzen der Beziehungen für $n_{i,G}$ und V_G aus den Gleichungen (4-5) und (4-33) und den Gleichungen (4-103) und (4-105) ergibt sich schließlich

$$\hat{y}_1(t) = \frac{\hat{x}_1 \cdot Z_1 \cdot R \cdot T}{V - \sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_i \cdot M_i}{\rho_{L,i}} + \sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{11} \cdot M_i}{\rho_{S,i}}} \quad (4-113)$$

Das nichtlineare Modell des Polymerisationsreaktors ist damit in ein Gleichungssystem (3-4) überführt. Im nächsten Schritt wird die Struktur der Modellrückführung festgelegt, d. h. ob die einzelnen Modelleingriffe auf die Zustände, Eingänge oder Modellparameter erfolgen (Abb. 3-4). Hierzu müssen mit Hilfe des zusätzlich ermittelten Prozesswissens die dominanten Korrelationen zwischen den Differenzen der vom Prozessmodell berechneten Ausgänge $\hat{\mathbf{y}}(t)$ und der gemessenen Größen $\mathbf{y}(t)$ hergeleitet und so die Hauptursachen der Abweichungen bestimmt werden.

Aus der Modellanalyse ist bekannt, dass sich der Schmelzindex und die Dichte mit der Zusammensetzung des Gases ändern. Der Partialdruck von Ethylen hängt wiederum davon ab, wie viel Ethylen zum Polymeren umgesetzt wird. Zur Herleitung des Korrekturingriffs im Fall einer Abweichung zwischen dem gemessenen Partialdruck Ethylen $y_1(t) = P_1(t)$ und dem durch das Modell berechneten Wert $\hat{y}_1(t) = \hat{P}_1(t)$ betrachten wir den auf das Volumen bezogenen Verbrauch von Ethylen durch die Polymerisation gemäß (4-62) und (4-66):

$$\frac{\dot{n}_1(t)}{V_L(t)} = \left(k_p f(T, c_{Al,L}, c_{2,L}, c_{3,L}) \right) \cdot \frac{n_{Cat}(t)}{V_L(t)} \cdot c_{1,L}(t) \quad (4-114)$$

In der Gleichung (4-114) korreliert die Konzentration des Ethylens im Dispergiermittel $c_{1,L}(t)$ mit dem Partialdruck über die Beziehung

$$c_{1,L}(t) = \lambda_1(T, \frac{n_{Cat}(t)}{V_L(t)}) \cdot P_1(t) \quad (4-115)$$

Die Löslichkeit von Ethylen im Dispergiermittel λ_1 hängt wiederum von der Temperatur T und der vorhandenen Katalysatormenge n_{Cat} ab, wie in [Böhm,75] gezeigt wurde. Setzt man die Gleichung(4-115) in die Gleichung(4-114) ein, so ergibt sich

$$\frac{\dot{n}_1(t)}{V_L(t)} = \left(k_p f(T, c_{Al,L}, c_{2,L}, c_{3,L}) \right) \cdot \frac{n_{Cat}(t)}{V_L(t)} \cdot \lambda_1(T, \frac{n_{Cat}(t)}{V_L(t)}) \cdot P_1(t) \quad (4-116)$$

Durch Umformung und Ersetzen der bei der Polymerisation verbrauchten Stoffmenge an Ethylen durch

$$\dot{n}_1(t) = \frac{\dot{m}_1}{M_1} \quad (4-117)$$

erhält man folgenden Zusammenhang

$$k_p f(T, c_{Al,L}, c_{2,L}, c_{3,L}, t) = \frac{\dot{m}_1}{M_1 \cdot n_{Cat}(t) \cdot \lambda_1(T, \frac{n_{Cat}(t)}{V_L(t)})} \cdot \frac{1}{P_1(t)} \quad (4-118)$$

Betrachtet man anhand der Gleichung (4-118) den in der Praxis typisch auftretenden Fall, dass der Partialdruck von Ethylen bei konstanten Bedingungen (konstanter Temperatur und konstanten Konzentrationen des Comonomeren 1-Buten und Wasserstoff im Dispergiermittel) ansteigt, folgt daraus, dass sich die Katalysatoraktivität aufgrund einer unbekannten Desaktivierung (z.B. schnellere Alterung des Katalysators, Katalysatorgifte wie CO_2 und Acetylen) der aktiven Zentren verringert hat und umgekehrt. Bei dem vorliegenden Polymerisationsprozess handelt es sich um ein „offenes“ System, bei dem diese Katalysatorgifte über den Eingangsstrom des Ethylen in den Polymerisationsreaktor gelangen. Es besteht also eine direkte Korrelation zwischen dem Partialdruck und der Katalysatoraktivität. Treten nun Abweichungen zwischen dem berechneten und gemessenen Partialdruck auf, so ist es sinnvoll, die Katalysatoraktivität so zu verändern, dass der gemessene Partialdruck von Ethylen mit dem berechneten Wert des Modells übereinstimmt. Wie die

Gleichung (4-118) zeigt, wurde als wesentliche Korrelationsgröße zur Partialdruckabweichung von Ethylen die Katalysatoraktivität $k_p f$ bestimmt. Die Differenz $\tilde{y}_1(t)$ zwischen dem gemessenen Partialdruck $y_1(t) = P_1$ und dem mit Hilfe des Prozessmodells berechneten Partialdruck $\hat{y}_1(t) = \hat{P}_1$ wird deshalb über die Gewichtung der Rückführmatrix $h_{1,1}(t)$ auf die berechnete Aktivität des Systems $k_p f$ geschaltet. Damit ergibt sich für den ersten Korrekturfaktor $korrr_1$

$$korrr_1 = h_{1,1}(t) \cdot \tilde{y}_1(t) \rightarrow k_p f \quad (4-119)$$

Der Partialdruck des Wasserstoffs dient bei dem zugrundeliegenden Polymerisationsprozess als Kettenregler und sorgt damit für den Kettenabbruch. Der Quotient aus Wasserstoff- und Ethylenpartialdruck, bei konstantem 1-Butenpartialdruck, bestimmt den Polymerisationsgrad P_n nach Gleichung (4-85)

$$\bar{P}_n = \frac{1}{\frac{P_{H_2}}{P_{C_2H_4}} \cdot \left(A' + B' \cdot \frac{P_{C_4H_8}}{P_{C_2H_4}} \right)} \quad (4-120)$$

und damit den MFR-Wert nach Gleichung (4-92)

$$\log_{10}(MFR) = 9,24 - 3,10 \cdot \log_{10}(\bar{P}_n)$$

Im vorliegenden Polymerisationsprozess können Wasserstoffverluste z.B. durch Hydrierung von Ethylen eintreten. Außerdem entweichen geringe Mengen an Wasserstoff durch Diffusion aus der geschlossenen Anlage. Im Ethyleneingassstrom können geringe Mengen an Wasserstoff enthalten sein, die auch hier von außen in das System eingetragen werden. Deshalb muss der berechnete Wasserstoffpartialdruck P_2 durch Korrektur der Wasserstoffmenge im Reaktor auf den vorgegebenen Wert gebracht werden. Daraus ergibt sich die folgende Korrelation zwischen der Partialdruckabweichung und der Menge des einfließenden Wasserstoffs:

$$korrr_2 = h_{2,2}(t) \cdot \tilde{y}_2(t) \rightarrow \dot{m}_{3,G} \quad (4-121)$$

Durch Copolymerisation mit 1-Buten wird die Dichte des Polymeren eingestellt. Der Quotient aus 1-Buten Partialdruck P_2 und Ethylenpartialdruck P_1 bestimmt die Einbaurate E an 1-Buten und damit bei vorgegebener mittlerer Kettenlänge P_n die Dichte ρ . Wegen der Rückführung des Dispergiermittelkreislaufs zirkuliert 1-Buten im Prozess. Dabei treten unkontrollierbare Mengen an 1-Buten durch Verluste im Dispergiermittelkreislauf und über den Austritt in das Abgassystem ein. Deshalb muss so viel 1-Buten in den Reaktor nachgeführt werden, dass der vorgegebene 1-Buten Partial-

druck erreicht wird. Die Korrektur des berechneten Partialdrucks von 1-Buten wird wie folgt bestimmt:

$$korr_3 = h_{3,3}(t) \cdot \tilde{y}_3(t) \rightarrow \dot{m}_{2,L} \quad (4-122)$$

Neben Ethylen, Wasserstoff und 1-Buten befinden sich im Reaktor noch Stickstoff (Inertisierung) und weitere inerte Gase wie Methan, Ethan, Kohlenwasserstoffe (Dispergiermittel). Um den Gesamtdruck im Polymerisationsreaktor konstant zu halten, werden Inerte entsprechend zudosiert. Damit ergibt sich für den Korrekturterm des Gesamtdruckes

$$korr_4 = h_{4,4}(t) \cdot \tilde{y}_4(t) \rightarrow \dot{m}_{4,G} \quad (4-123)$$

Der Schmelzindex MFR hängt nach Gleichung (4-92) wie folgt vom Polymerisationsgrad P_n ab:

$$\log_{10}(MFR) = 9,24 - 3,10 \cdot \log_{10}(\bar{P}_n)$$

Der Polymerisationsgrad P_n hängt wiederum nach Gleichung (4-120) im Wesentlichen von den Partialdrücken Ethylen, Wasserstoff und 1-Buten ab. Mit Hilfe des Henry-Gesetzes

$$\frac{P_3}{P_1} = \frac{H_3 \cdot c_{3,L}}{H_1 \cdot c_{1,L}} \quad (4-124)$$

lässt sich der Polymerisationsgrad P_n wie folgt formulieren

$$\bar{P}_n = \frac{1}{\frac{c_{3,L}}{c_{1,L}} \cdot \left(A + B \cdot \frac{c_{2,L}}{c_{1,L}} \right)} \quad (4-125)$$

Außer den Verhältnissen der Konzentration von Wasserstoff zu Ethylen und von 1-Buten zu Ethylen gibt noch weitere beeinflussende Größen wie die Cokatalysator (Alkyl-) Konzentration, die Katalysatorbeschaffenheit (Chargenkonstanz) und die Desaktivierung durch Katalysatorgifte wie CO_2 und Acetylen. Durch diese Einflussfaktoren wird wiederum der Schmelzindex-Wert über die Gleichung (4-92) beeinflusst. Stimmen die berechneten Partialdrücke von Ethylen, 1-Buten und Wasserstoff mit den gemessenen überein, so müssen diese Effekte im Parameter A in Gleichung (4-125) berücksichtigt werden. Der Parameter B scheidet hierfür aus, da auch Polymere ohne Seitenketten hergestellt werden. In diesem Fall würde keine Korrelation zwischen den Schmelzindex-Abweichungen und dem Modell bestehen. Somit ergibt

sich die Rückführung der Differenzen der Schmelzindex-Werte MFR über die Gewichtung der H-Matrix auf den Modellparameter A in Gleichung (4-125), zu:

$$korr_5 = h_{5,5}(t) \cdot \tilde{y}_5(t) \rightarrow A \quad (4-126)$$

Die Einbaurate E von 1-Buten in das Copolymere wird vor allem bestimmt durch die Partialdrücke von 1-Buten P_2 und Ethylen P_1 . Die Polymerdichte ρ hängt von dieser Einbaurate nach Mayo-Lewis (4-91)

$$E = \frac{1}{r_1} \cdot \frac{\dot{n}_{2,L}}{\dot{n}_{1,L}}$$

ab, aber auch vom Polymerisationsgrad \bar{P}_n über die Beziehung des Schmelzindex-Wertes (4-92)

$$\log_{10}(MFR) = 9,24 - 3,10 \cdot \log_{10}(\bar{P}_n)$$

wie aus Gleichung (4-95) ersichtlich ist,

$$\rho = k_1 - k_2 \cdot E + k_3 \cdot \log_{10}(MFR)$$

ab. Auch hier können Katalysatorgifte zu Abweichungen im Copolymerisationsverhalten und damit z.B. zur erhöhten Bildung von niedermolekularen, comonomer-reichen Anteilen führen. Außerdem sind auch im Ethylen höhere Olefine wie Propen enthalten, welche ebenfalls copolymerisieren. Um derartige Störeinflüsse zu kompensieren wird der Mayo-Lewis Parameter korrigiert. Dies führt im Fall von Differenzen zwischen der im Labor analysierten Reaktorprobe und der vom Prozessmodell berechneten Dichte auf die folgende dominante Korrelation:

$$korr_6 = h_{6,6}(t) \cdot \tilde{y}_6(t) \rightarrow r_1 \quad (4-127)$$

Damit sind die Korrelationen zwischen den Differenzen der gemessenen und berechneten Ausgangsgrößen und den entsprechenden Modelleingriffen vollständig bestimmt. Tabelle 1 fasst dies noch einmal in einer Strukturmatrix zusammen.

$\mathbf{H}(t)$		$\tilde{y}_1(t)$	$\tilde{y}_2(t)$	$\tilde{y}_3(t)$	$\tilde{y}_4(t)$	$\tilde{y}_5(t)$	$\tilde{y}_6(t)$
		$\Delta P_{C_2H_4}$	ΔP_{H_2}	$\Delta P_{C_4H_8}$	ΔP	ΔMFR	Δp
$k_p f, \dot{\hat{x}}_{18}(t)$	k_f	\otimes					
$u_3(t), \dot{\hat{x}}_3$	\dot{m}_{H_2}		\otimes				
$u_7(t), \dot{\hat{x}}_7$	$\dot{m}_{C_4H_8}$			\otimes			
$u_4(t), \dot{\hat{x}}_4$	\dot{m}_{Inerte}				\otimes		
A	P_n					\otimes	
r_1	E						\otimes

Tabelle 1: Strukturmatrix der dominanten Korrelationen

Aus den in Tabelle 1 aufgeführten Korrelationen ergibt sich die Struktur der Modellrückführung. Im vorliegenden Fall bedeutet dies die Korrektur einer Zustandsgröße, dreier Eingangsgrößen und zweier Modellparameter.

Nachdem die Korrelationen eindeutig feststehen, müssen im nächsten Schritt die Komponenten der Rückführmatrix \mathbf{H} bestimmt werden. Sie gewichten die zurückgeführte Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Ausgangsgrößen und bestimmen damit maßgeblich den Grad der Beeinflussung des Prozessmodells. Die Dimensionierung der noch freien Parameter in den Rückführungskorrelationen wird so gewählt, dass die Abweichungen mit der gewünschten Dynamik beseitigt werden können. Um die Abweichungen zu kompensieren, werden die Rückführungen in Analogie zur Regelungstechnik mit einem Proportional- und Integralverhalten angesetzt. Diese Kombination gewährleistet höhere Genauigkeiten als bei reinem Proportionalverhalten, wie es beispielsweise bei Luenberger angesetzt wird. Während der Proportionalanteil entsprechende Änderungen der Modellzustände, Eingänge bzw. Parameter innerhalb kurzer Zeit vornimmt, bringt die Integralwirkung eventuell verbleibende Abweichungen mit geringerer Geschwindigkeit gegen Null. Ohne dies würde es eine bleibende Abweichung geben solange die Störung anliegt.

$$korri_i(t) = K_P \cdot \left(\tilde{y}_i(t) + \frac{1}{T_n} \cdot \int \tilde{y}_i(t) dt \right) \quad (4-128)$$

mit

K_P Übertragungsbeiwert
 T_n Zeitkonstante in [h]

Die Rückföhrfaktoren bestimmen das dynamische Verhalten des Prozessmodells. Kleine Werte für $korrr_i(t)$ bedeuten, dass der richtige Zustand langsam angenähert wird, große Werte föhren zu einem schnellen Abgleich, machen den Beobachter aber auch empfindlich gegenüber Messrauschen. Als geeigneter Kompromiss hat sich hier bewährt, die Parameter durch Messung der Sprungantworten zu ermitteln und die Zeitkonstanten geringfügig kleiner zu wählen. Der Beobachter ist damit „schneller“ als der Prozess, außerdem vermeidet man gleich große Parameter, die zu ungünstigerem Einschwingverhalten föhren können. Die gesuchten Parameter K_P und T_n kann man, bei vorliegender Kenntnis der Streckenübertragungsfunktion mittels Bodediagramm, Wurzelortskurve oder anderen Verfahren bestimmen [Föllinger,10; Unbehauen,129; Schmidt,130]. Meist werden jedoch experimentelle Verfahren auf der Basis der Auswertung einer Sprungantwort (z.B. Wendetangentenverfahren) oder eines Schwingungsversuchs zur Bestimmung der Prozesskenngrößen verwendet. Mit diesen Kennwerten werden anschließend die gesuchten Parameter durch so genannte praxisnahe Einstellregeln nach Chiens, Hrones, Reswick oder nach der Methode von Ziegler und Nichols [Chien,131; Ziegler,132] ermittelt. Im vorliegenden Fall wurden die Parameter der Rückföhrmatrix mit Hilfe des *SIEPID*- Programms der Fa. Siemens identifiziert. Dies soll am Beispiel des Partialdrucks von Ethylen gezeigt werden (Abb. 4-23).

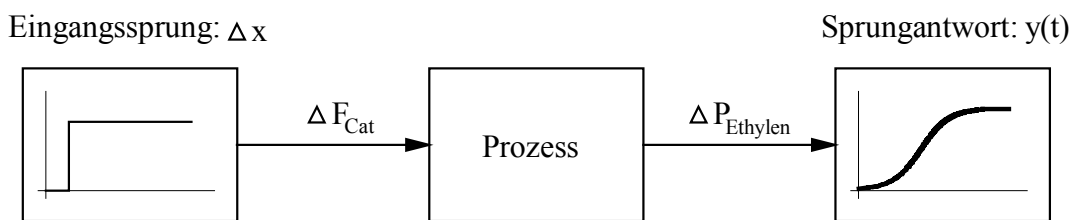


Abb. 4-23: Sprungantwort des Partialdrucks Ethylen

Bei einer sprungförmigen Anregung der Katalysatormenge (Ethylenregelstrecke) von 3 % ergeben sich die in Abb. 4-24 dargestellten charakteristischen Prozesskenngrößen Verzugszeit $T_u=1077,086s$, Ausgleichszeit $T_a=10381,274s$ und Übertragungsbeiwert $K_S=-1,32$. Aus dem Übertragungsbeiwert K_S und den Zeitkonstanten T_u und T_a wurde ein Prozessmodell zweiter Ordnung (PT_2 -Glied) mit den Parametern $n=2$, $K=-1,323$ und $T=3819,453s$ identifiziert. Als Parameter für den in der Ethylenregelstrecke vorhandenen PI-Regler ermittelte das Programm den Proportionalbeiwert $K_P=-0,756$ und die Nachstellzeit $T_n=5092,60s$.

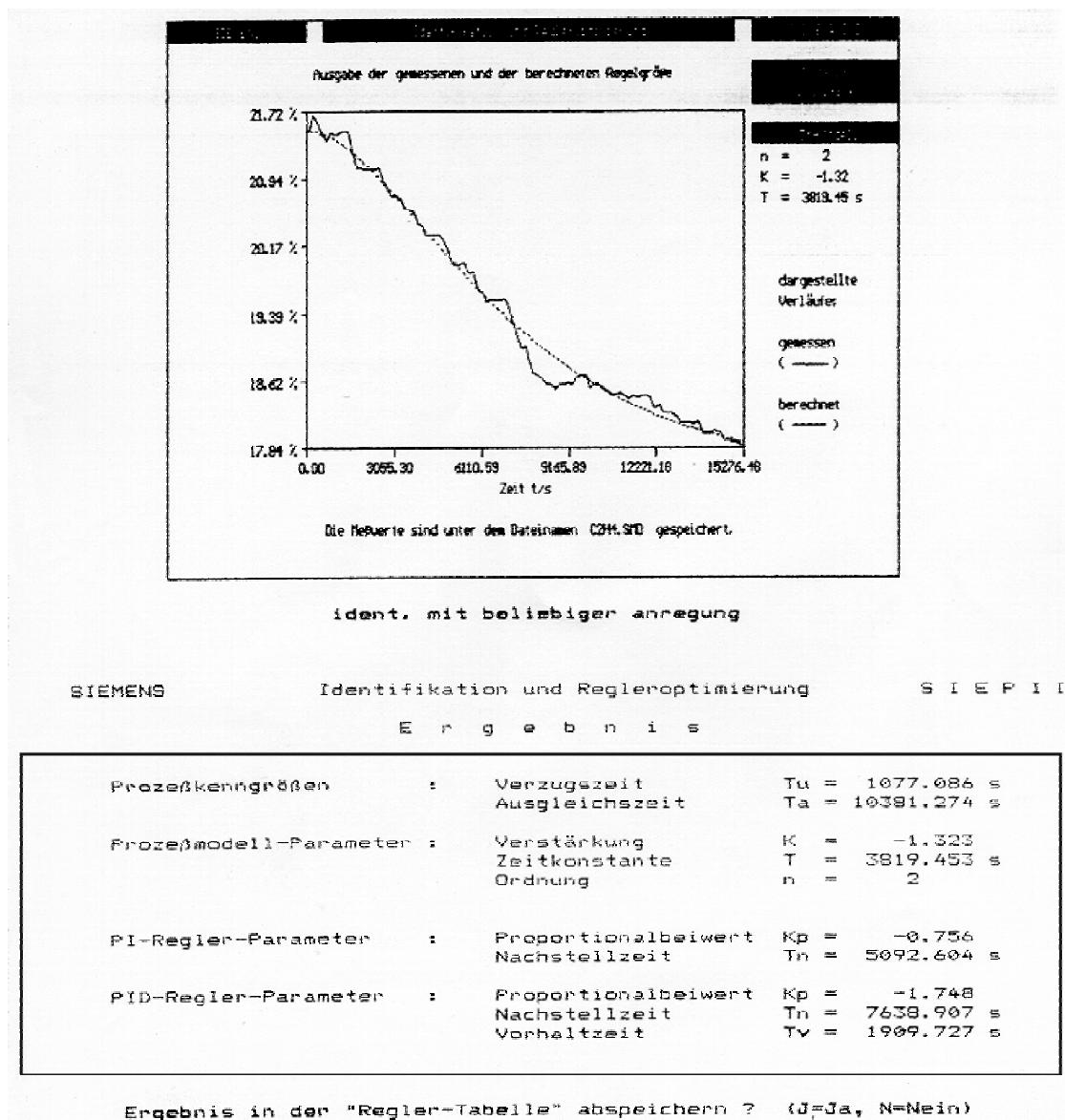


Abb. 4-24: Identifikation der Ethylenstrecke mit SIEPID der Fa. Siemens

Zur Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse geht man davon aus, dass die gemessene Sprungantwort des Ethylenpartialdrucks für einen Einheitssprung der Katalysatormenge den in Abb. 4-25 dargestellten Verlauf besitzt.

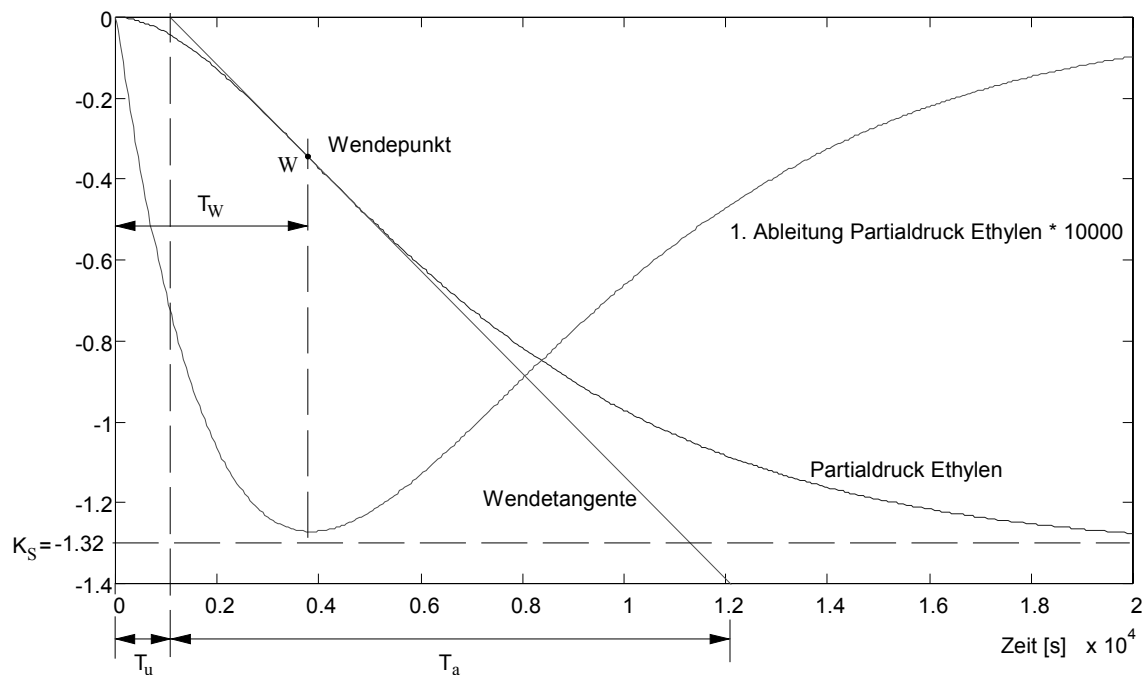


Abb. 4-25: Wendetangentenverfahren zur Bestimmung der Prozesskenngrößen

Die Auswertung der aufgenommenen Sprungantwort des Partialdrucks Ethylen enthält einen Wendepunkt, was ein Indikator dafür ist, dass es sich bei der Ethylenstrecke um eine Strecke mit mehreren Verzögerungselementen handelt. Durch Anlegen einer Wendetangente in diesem Wendepunkt W werden die folgenden Kenngrößen der Sprungantwort des Partialdrucks Ethylen

- Verzugszeit $T_u \approx 1100\text{s}$
- Ausgleichszeit $T_a \approx 10500\text{s}$
- Übertragungsbeiwert $K_S = \frac{y(t \rightarrow \infty)}{x(t=0)} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta P_{\text{Ethylen}}}{\Delta F_{\text{Cat}}} = \frac{-1,32}{1} = -1,32$

bestimmt. Der Anstieg der Sprungantwort hat im Wendepunkt ein Minimum. Zur besseren Verdeutlichung wurde die erste Ableitung der Sprungantwort in Abb. 4-25 eingezeichnet. Das Ziel des Wendetangentenverfahrens besteht darin, aus dem Übertragungsbeiwert K_S und den Zeitkennwerten T_u und T_a der Ethylenstrecke die Zeitkonstanten und Verstärkung der Regelstrecke zu berechnen.

Ein PT_2 -Glied mit zwei verschiedenen Zeitkonstanten liegt vor, wenn das Verhältnis

$$\frac{T_u}{T_a} < 0,10$$

ist [Brehm,133]. Ist dies nicht der Fall, wie im vorliegenden Beispiel

$$\frac{T_u}{T_a} = \frac{1100}{10500} = 0,1047,$$

kann man ein Übertragungsglied mit zwei gleichen reellen Zeitkonstanten bestimmen.

$$y(t) = K_S \cdot \left[1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \cdot \sum_{i=0}^{n-1} \frac{\left(\frac{t}{T_1}\right)^i}{i!} \right] \cdot x_0 \cdot E(t) \quad (4-129)$$

mit

K_S	Übertragungsbeiwert der Strecke
T_1	Zeitkonstante in [h]
x_0	Sprungaufschaltung ($t=0$)
$E(t)$	Einheitssprung

Aus der Sprungantwort des Partialdrucks des Ethylens wird die Wendezeit $T_w=3800s$ abgelesen und die Zeitkonstante T_1 nach der Gleichung

$$T_1 = \frac{T_w}{(n-1)} = \frac{3800s}{(2-1)} = 3800s \quad (4-130)$$

bestimmt.

Die Dimensionierung der Rückführparameter von $korr_1(t)$ bei Abweichungen zwischen dem gemessenen und berechneten Partialdruck des Ethylens $\tilde{y}_i(t)$ erfolgt in Analogie zur Ermittlung der Parameter für die Ethylenregelstrecke. Aus den Parametern der Ethylenregelstrecke (4-130) können mit Hilfe von Einstellregeln [Lutz,134] die gesuchten Parameter K_p und T_n , wie folgt berechnet werden:

$$K_p = \frac{1}{K_S} = \frac{1}{-1,32} = -0,75 \quad (4-131)$$

$$T_n = 0,66 \cdot T_\Sigma = 0,66 \cdot 7638,90s = 5041,68 \quad (4-132)$$

Für den Korrektoreinfluss $korr_1(t)$ werden $K_p=-0,7$ und $T_n=1,4$ h gewählt. Damit ist der Korrektoreingriff auf das Modell bei Abweichungen des Partialdrucks des Ethylens vollständig bestimmt.

$$korr_1(t) = K_p \cdot \left(\tilde{y}_1(t) + \frac{1}{T_n} \cdot \int \tilde{y}_1(t) dt \right) = -0,7 \cdot \left(\tilde{y}_1(t) + \frac{1}{1,4} \cdot \int \tilde{y}_1(t) dt \right) \quad (4-133)$$

Für eine konstante Modellabweichungen $\Delta \tilde{y}_i = \tilde{y}_i$ erhält man somit folgende Gleichung:

$$\Delta korr_i = h_{i,i} \cdot \Delta \tilde{y}_i = K_p \cdot \left(1 + \frac{1}{T_n} \cdot t \right) \cdot \Delta \tilde{y}_i \quad (4-134)$$

bzw. wenn sich die Modellabweichung mit der Zeit t ändert

$$\Delta korr_i = h_{i,i}(K_p, T_n, t) = K_p \cdot \left(1 + \frac{1}{T_n} \cdot \int \Delta \tilde{y}_i dt \right) \quad (4-135)$$

Die Dimensionierung der verbleibenden Parameter für die Rückführungen $i=2$ bis $i=6$ werden in analoger Weise bestimmt. Damit ergeben sich für die Rückführmatrix **H** folgende Parameter:

Index	K_p	T_N
$h_{1,1}$	-0.7	1.4
$h_{2,2}$	-3.5	1.8
$h_{3,3}$	-1.0	2.7
$h_{4,4}$	-1.9	2.3
$h_{5,5}$	-6.0	2.0
$h_{6,6}$	2.0	2.0

Tabelle 2: Parameter der Rückführmatrix **H**

Mit der Dimensionierung der Rückführmatrix **H** ist der Systembeobachter nach Abb. 3-4 vollständig bestimmt.

5 Realisierung des Systembeobachters

Die Brauchbarkeit eines Beobachters entscheidet sich letztlich beim Einsatz im realen nichtlinearen Prozess, wobei hier der Forderung nach einer Realisierung mit erträglichem Aufwand besonderes Gewicht zukommt. In diesem Kapitel wird die Umsetzung des entworfenen Systembeobachters in einer Produktionsanlage und sein Betrieb unter Praxisbedingungen vorgestellt. Während der Beobachterentwurf in den vorausgegangenen Kapiteln unabhängig von den Möglichkeiten eines bestimmten Simulators oder eines numerischen Verfahrens beschrieben wurde, soll im Folgenden die Umsetzung und die damit verbundene Aufbereitung des entworfenen Systembeobachters für die Prozesssimulation und damit die Implementierung im Simulationsprogramm sowie die Integration in die vorhandene Automatisierungstechnik der Anlage und die Ergebnisse des Einsatzes des Beobachtersystems im Produktionsbetrieb beschrieben werden.

5.1 Simulationsmodell des Beobachters

Der Beobachter wurde mit dem Simulationsprogramm Speedup™ der Firma Aspen Technology entwickelt [135]. Speedup™ ist ein gleichungsorientiertes Programmpaket zur Simulation verfahrenstechnischer Probleme. Es wurde seit Ende der fünfziger Jahre stetig weiterentwickelt, wird seit Mitte 1987 auf dem Markt angeboten und läuft auf den verschiedensten Rechnerplattformen. Es ist in der Lage, mit einem schrittweitengesteuerten Integrator Differentialgleichungen zu lösen, welche die Dynamik des Prozesses beschreiben. Speedup™ verfügt über eine strukturierte Eingabesprache zur Problembeschreibung, die interpretiert und in Fortran-Texte umgesetzt wird. Die Modellierungssprache geht von Fließbildern (FLOWSHEET) aus, in denen die Apparate (UNITS) durch Modelle der verfahrenstechnischen Abläufe (MODELS) erlaubt. Ein Modell besteht aus Anschlüssen (Verbindungen im Fließbild), Gleichungen (Massenbilanzen) und Variablen (z.B. Druck, Temperatur). Die Modelle können entweder aus der Speedup™-Modellbibliothek bezogen oder völlig frei formuliert werden. Um unabhängig und damit flexibler zu sein, wurden im Falle des Beobachters alle Modelle eigenständig formuliert. In Abb. 5-1 ist das Strukturbild des Systembeobachters skizziert. Zur Übergabe und Zusammenfassung der Zuflüsse wurde ein Modell *Interface* eingeführt. Der Datenaustausch erfolgt somit über eine definierte Schnittstelle. Hier werden auch Konvertierungen von Einheiten durchgeführt. Das Modul *Polymerisationsreaktor* (Kap. 4.1.3) wurde als so genannter „Universalreaktor“ definiert, der alle im Betrieb vorkommenden Zu- und Abflüsse enthält. Nicht benötigte Ein- und Ausgänge wie beispielsweise Massen-, Stoffmengen- oder Volumenströme wurden mit dem Wert Null belegt. Durch diese Vorgehensweise kann das Reaktormodul für alle Verschaltungen im Prozess, wie beispielsweise für die Kaskadentechnologie, verwendet werden, ohne dass Programmänderungen vorzu-

nehmen sind. Der *Nachreaktor* ist identisch mit dem Modul des Polymerisationsreaktors. Das Modul *Stoffdaten* (Kap. 4.1.7) enthält die notwendigen Stoffdaten zur Berechnung der Polymerisationsreaktion. Das Modul für die Messgeräte (Kap. 4.1.6) enthält das Modell der Gasanalyse. Das Modul *Dispergiermittelkreislauf* (Kap. 4.1.5) umfasst die zirkulierenden Mengenströme. Damit ergibt sich das in Abb. 5-1 dargestellte Strukturdiagramm in SpeedUp™.

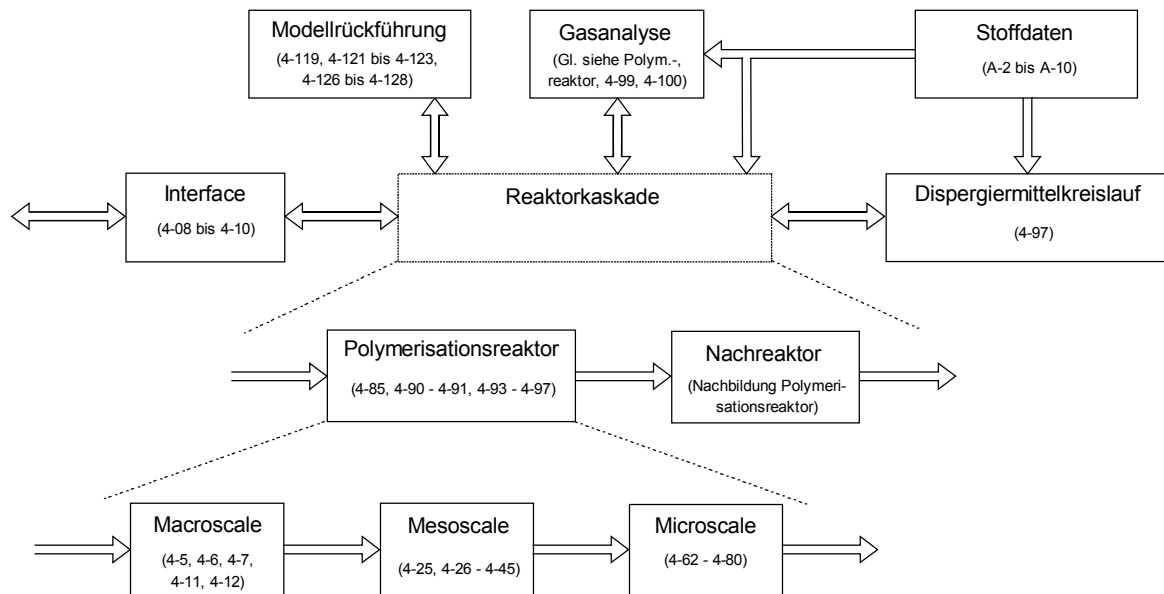


Abb. 5-1: Strukturdiagramm des Systembeobachters in SpeedUp™

Die verbleibenden Freiheitsgrade des resultierenden Gleichungssystems wie Modellparameter (Größe des Reaktors) und Betriebspunkt (Temperatur, Druck, Zusammensetzung eines Zulaufstromes) wurden in einer weiteren Sektion (OPERATION) festgelegt.

5.2 Implementierung des Beobachters in der Produktionsanlage

Für den Einsatz im Produktionsbetrieb wurde ein ausführbares Programm (sog. „Executable“) erzeugt, das auf dem Produktionsrechner (Alpha Server 800 unter dem Betriebssystem OpenVMS 7.1) in der Polymerisationsanlage installiert wurde. Das laufende Simulationsmodell des Systembeobachters wird über die Schnittstelle EDI (EXTERNAL DATA INTERFACE) synchron zur Polymerisationsanlage mit Daten versorgt und gibt seine Ergebnisse nach dort ab.

Auf dem Prozessrechner sind die Komponenten Beobachter, Prozessdateninformations- und Managementsystem (PIMS), Fuzzy-Regler, Systemdatenbasis und ein Kommunikationsprogramm installiert. Die programmtechnische Struktur zeigt (Abb. 5-2).

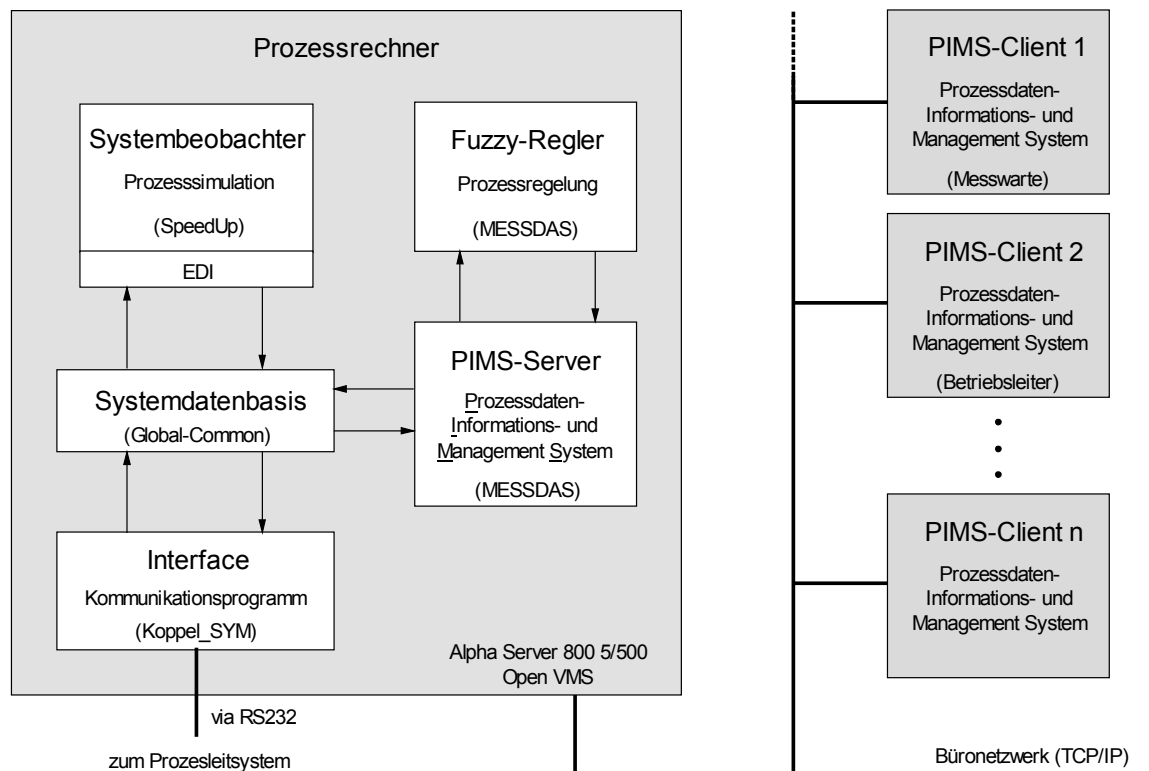


Abb. 5-2: Einbindung des Beobachters in die Softwarestruktur des Prozessrechners

Die Kommunikation zwischen dem Beobachter und der allen Modulen zugänglichen Systemdatenbasis erfolgt über das EDI. Es besteht aus Schnittstellenroutinen für den Datenaustausch zwischen Beobachter und der Systemdatenbasis und aus Programmen für die zeitliche Synchronisation. SPEEDUP™ ruft diese in regelmäßigen Abständen während der Simulation auf. Durch die als GLOBAL COMMON angelegte Systemdatenbasis werden alle Daten mit dem PIMS und Interfaceprogramm ausgetauscht. Die Systemdatenbasis enthält die Informationen über das Prozessverhalten. Zur Datenübertragung zwischen dem Prozessrechner und dem Prozessleitsystem dient ein Kommunikationsprogramm. Hierzu wird ein zum Prozessleitsystem gehörendes Computer Gateway über eine serielle Schnittstelle (RS232) angesprochen. Anschließend werden komplette Datenblöcke mit den zu lesenden Messwerten bzw. den zu schreibenden Sollwerten für die Stellgrößen übergeben. Die Wahl der Abtastrate, mit der die Messgrößen zeitdiskret erfasst werden, stellt einen Kompromiss zwischen apparatetechnischer zeitlicher Auflösung, Datenschnittstelle und Informationsverlust dar. Wird sie zu niedrig gewählt, ist die exakte Rekonstruktion eines zeitkontinuierlichen Signals aus den durch periodische Abtastung gewonnenen zeitdiskreten

Werten fehlerbehaftet, da das zu messende Signal mit niedrigerer Frequenz umgewandelt wird (Aliasing-Effekt). Aufgrund des relativ trägen Prozessverhaltens wurde im vorliegenden Fall für alle erfassten Mess-, Regel- und Produktkenngößen eine Abtastzeit von 10 Sekunden (0,1 Hz) gewählt. Damit steht genügend Rechenzeit zwischen der Erfassung zweier Messwertsätze zur Verfügung. Diese Rechenzeit kann für die Messwertverarbeitung, die Abarbeitung des Fuzzy-Regelalgorithmus und die Prozesssimulation (Systembeobachter) verwendet werden. Für die zyklische Berechnung des Beobachters genügt eine Abtastzeit von 30 Sekunden (Abb. 5-3).

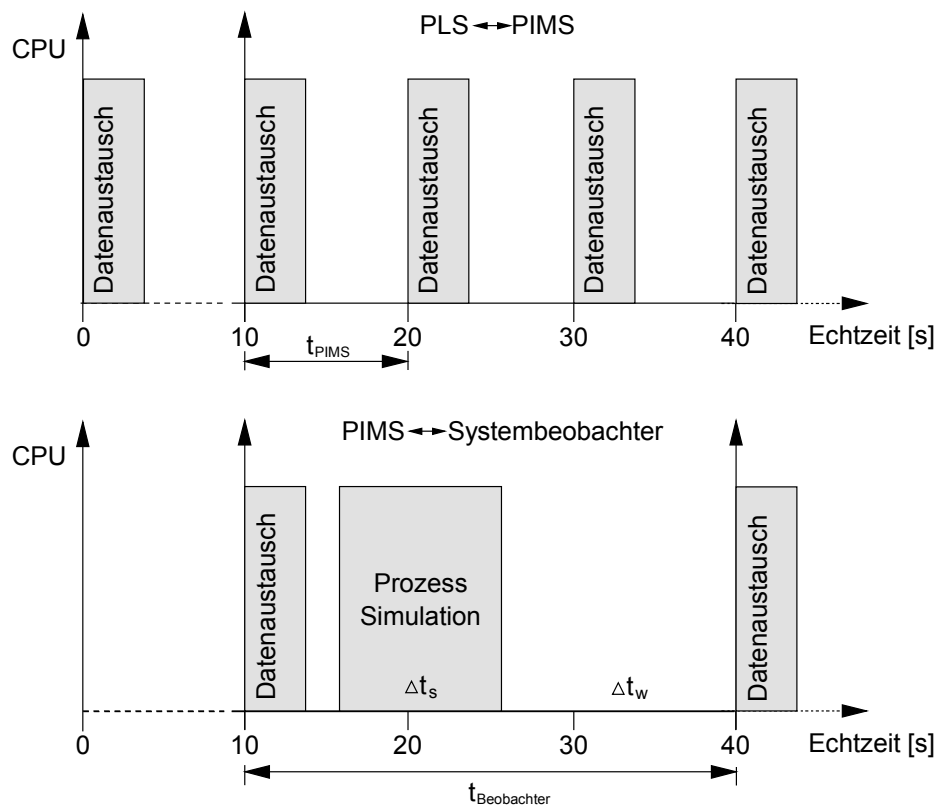


Abb. 5-3: Datenaustausch und zyklische Berechnung des Beobachters

Das Prozessdateninformations- und Managementsystem MESSDAS stellt die zentrale Bedien- und Kommunikationsschnittstelle des Beobachtersystems dar. Hier werden alle zur Verfügung stehenden Größen erfasst und weiter verarbeitet. Hierzu gehört die Überwachung aller auf dem Prozessrechner benötigten Rechenprozesse, die Filterung und Plausibilitätsprüfung der Messwerte, die Eingabe der Laboranalysen, die Konfiguration des Fuzzy-Reglers und die numerische und grafische Darstellung der Mess- und Beobachterwerte (Abb. 5-4).

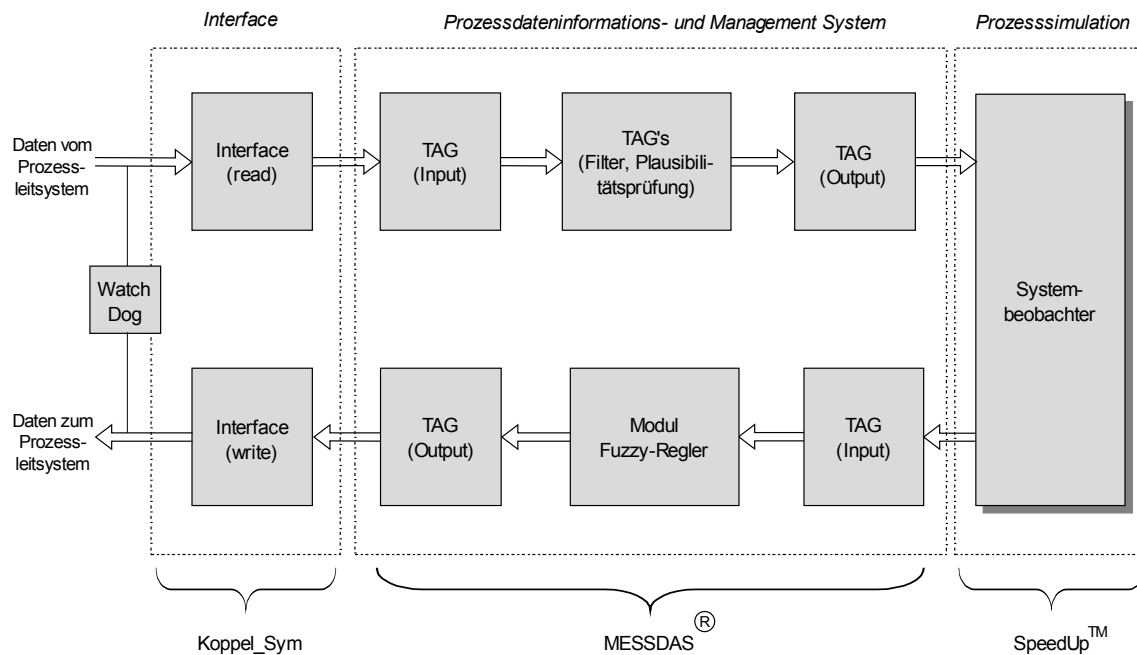


Abb. 5-4: Struktur des Beobachtersystems auf dem Prozessrechner

Aus dem Prozessdateninformations- und Managementsystem (PIMS) MESSDAS können alle automatisch ablaufenden oder manuell ausgelösten Vorgänge überwacht, kontrolliert und gesteuert werden (Abb. 5-5). Die Überwachung des Datenaustauschs zum Prozessleitsystem wird mit Hilfe einer sog. „Watch-Dog“ Funktion im PLS realisiert.

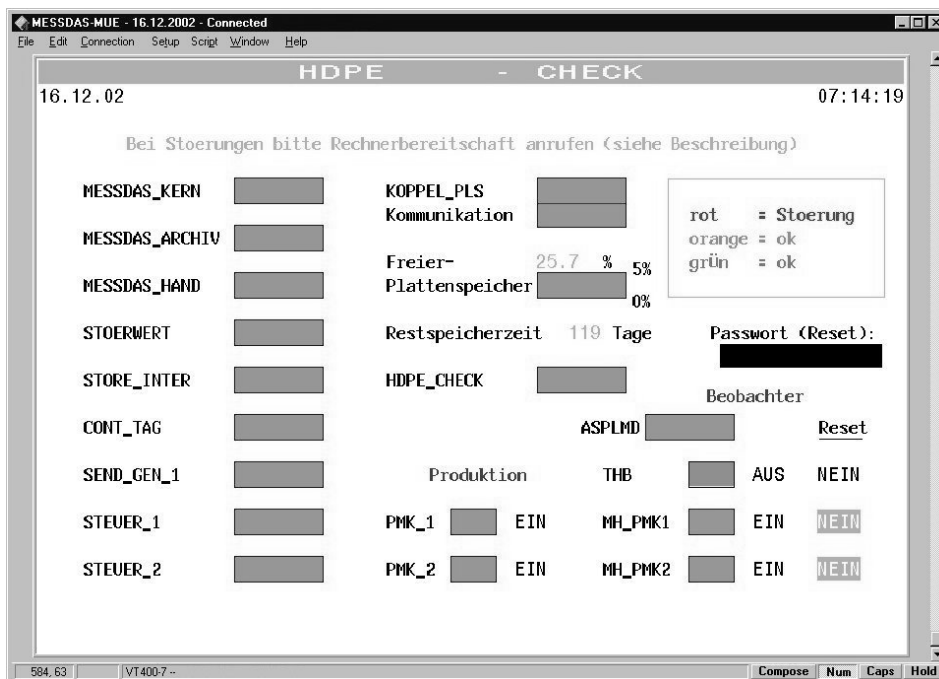


Abb. 5-5: Meldungsfenster zur Überwachung der Rechenprozesse des Systembeobachters

Beim Anfahren der Produktion wird der Beobachter automatisch gestartet. Hierfür ist zunächst eine Erkennung des Betriebszustands der Produktion notwendig. Die Polymerisation von Ethylen hoher Dichte ist nur möglich, wenn bestimmte Bedingungen erfüllt sind. Hierzu gehört beispielsweise, dass der Polymerisationsreaktor mit Dispergiermittel gefüllt ist, ausreichend Ethylen zur Verfügung steht und die Reaktortemperatur für den Beginn der Polymerisation hoch genug ist. Sind diese Bedingungen erfüllt, wird der Normalbetrieb der Produktion diagnostiziert. Sobald erste Laboranalysen vorhanden sind, wird der Beobachter als „Batchjob“ vom Modul „Einschalt-Automatik-Beobachter“ gestartet. Nach der Erkennung der aktuellen Prozesszustände läuft der Beobachterprozess im Echtzeitbetrieb parallel zur Anlage (Abb. 5-6).

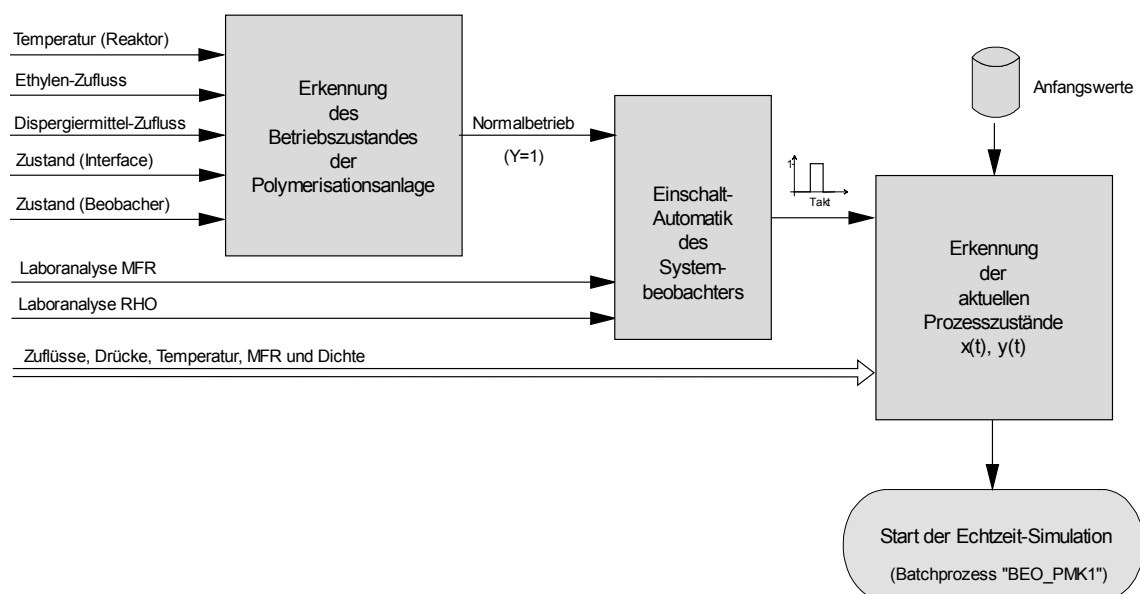


Abb. 5-6: Automatische Startprozedur des Beobachters

Die Produktionsanlage ist mit einem Prozessleitsystem der Firma ABB ausgestattet, das aus mehreren Automatisierungs- und Prozessstationen, Ein-/Ausgabebaugruppen und Bedien- und Beobachtungsstationen besteht (Abb. 5-7). Das Prozessleitsystem beinhaltet die Signalverarbeitung und die Anlagenregler. Die Automatisierungsstation ist aus Verfügbarkeitsgründen redundant ausgeführt. Die Signale der Feldgeräte werden von den prozessnahen Komponenten (Ein/Ausgangskarten) erfasst. Ein Systembus verbindet die prozessnahen Komponenten untereinander und mit weiteren Komponenten des Prozessleitsystems. Eine Kopplungselektronik (Computer Gateway) dient zur Ankopplung des externen und redundant ausgeführten Prozessrechners an den Systembus. Hierüber erfolgt der bidirektionale Datenaustausch mit dem Systembeobachter. Die Anzeige- und Bedienkomponenten (Engineering und Operator Station) bilden die Schnittstelle zwischen dem PLS und dem Anlagenfahrer bzw. Konfigurierer der Systemfunktionalität. Der Systembus, an dem die Anzeige und Bedienstationen angeschlossen sind, ist die offene Schnittstelle des Prozessleitsystems.

für die Datenverarbeitung. Hierüber erhalten Anlagenfahrer, Betriebsleiter und Engineering-Personal mit der entsprechenden Client Software (PIMS-Client) Zugang zum Beobachter.

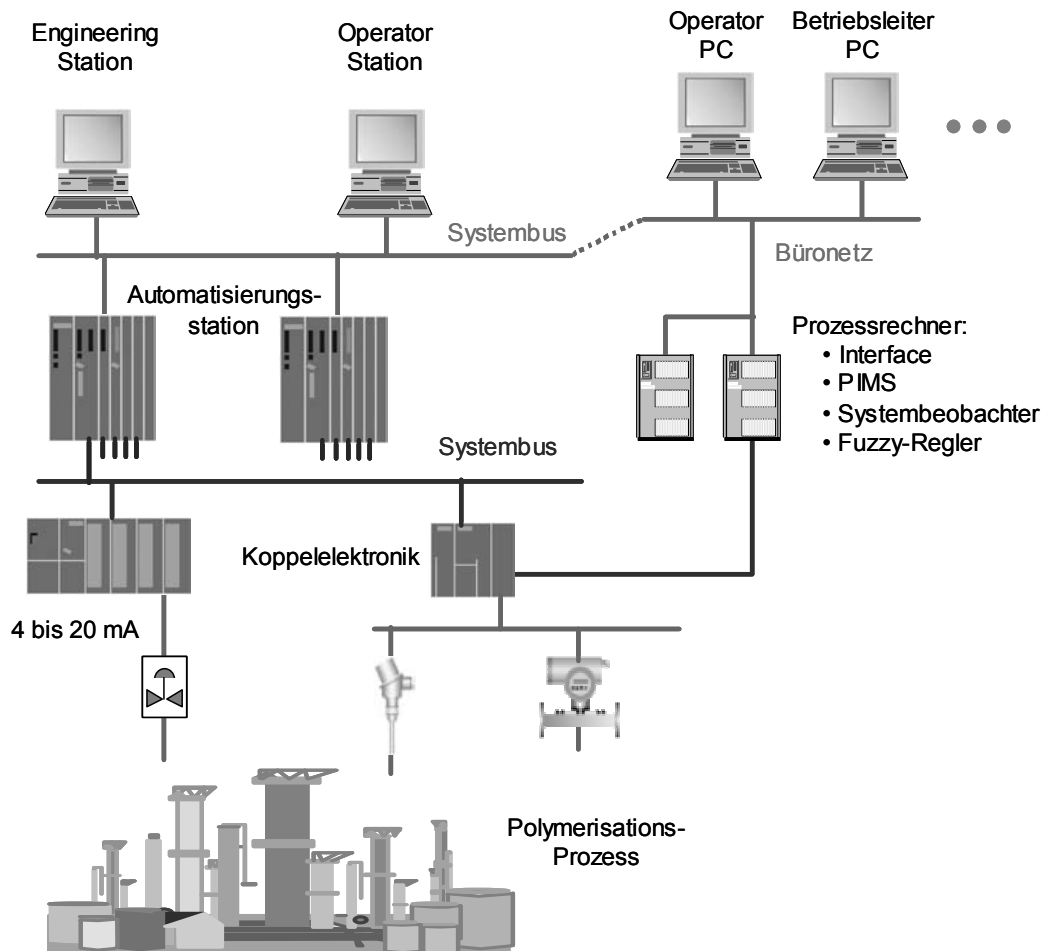


Abb. 5-7: Automatisierungsstruktur der Polymerisationsanlage

5.3 Ergebnisse des Systembeobachters

Die Ergebnisse des Systembeobachters wurden in einer Produktionsanlage zur Herstellung von Polyethylen hoher Dichte ermittelt. Abb. 4-2 zeigt das Fließbild der Produktionsanlage. Mit dem Systembeobachter sollen im Wesentlichen die unbekannten Verläufe von Schmelzindex und Dichte im Reaktor und Mikroreaktor in Echtzeit bestimmt werden.

Bei der konventionellen Führung von Polymerisationsprozessen übernehmen Anlagenfahrer die wichtige Aufgabe der Einstellung definierter Reaktionsbedingungen. Dieser Aufgabenbereich umfasst die Einstellung definierter Zulaufbedingungen und die Ein-

stellung von Druck, Temperatur, Füllstand etc. im Reaktor. Hierzu werden in der Praxis am häufigsten PID-Regler eingesetzt. Im vorliegenden Fall der Polymerisation von Ethylen werden PI-Regler, eine vereinfachte Variante des PID-Reglers eingesetzt (Abb. 5-8).

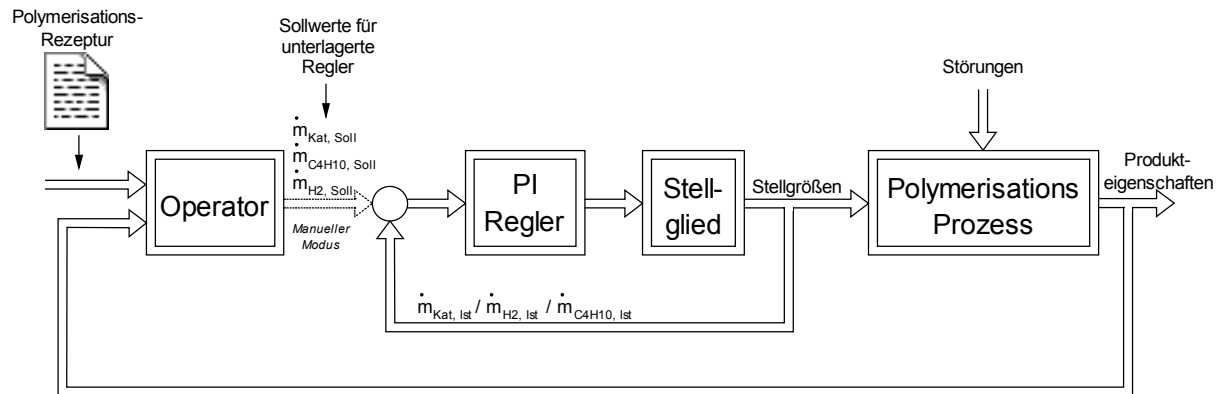


Abb. 5-8: Konventionelle Führung des Polymerisationsprozesses

Das Einstellen definierter Reaktionsbedingungen ist Voraussetzung für die reproduzierbare Durchführung der Reaktion. Ein weiterführender Aufgabenbereich bei der Führung des Polymerisationsprozesses ist die Einstellung definierter Produkteigenschaften. Sie ist die wichtigste Aufgabe der Produktion und erfordert eine produktspezifische Messtechnik, oder aber modellbasierte Verfahren wie den Systembeobachter und Regelalgorithmen, in denen Produktkenngrößen als Rechengröße auftreten.

Bei der Polymerisation von Ethylen zur Herstellung von Polyethylen hoher Dichte bewirkt die Veränderung bereits eines Prozessparameters komplexe Veränderungen der Produktparameter. So erhöht sich bei Zugabe kleiner Mengen 1-Buten die Polymerisationsgeschwindigkeit und die mittlere Molmasse fällt ab. Der Anlagenfahrer kompensiert diese Effekte durch Zurücknahme der Katalysatordosierung oder des Ethylenpartialdrucks und der Temperatur bzw. durch Herabsetzen des Wasserstoffpartialdrucks. Diese Maßnahmen unterscheiden sich je nachdem, ob die Anlage an der technischen Leistungsgrenze gefahren wird oder nicht. Die Kunst des Anlagenfahrers besteht darin, die spontanen Änderungen der Produkteigenschaften bei Verstellung einzelner Parameter in der richtigen Weise zu kompensieren, die unterschiedliche Dynamik der Konzentrationsänderungen der Komponenten richtig zu berücksichtigen und Menge und Eigenschaften der Übergangsware abzustimmen. Dies gelingt jedoch nur dann, wenn sich alle Produkteigenschaften wie Schmelzindex und Dichte so ändern, dass das Produkt vorhersagbare, typgerechte Eigenschaften besitzt. Hierbei dient der Systembeobachter als ein wichtiges Instrument, da er alle Produkteigenschaften kontinuierlich bestimmt und somit schnelle Veränderungen der Stellgrößen ermöglicht, um die Spezifikationen in engeren Grenzen konstant zu halten. Abb. 5-9

zeigt die Einbindung des Beobachters zur Unterstützung des Anlagenfahrers bei der Prozessführung des Polymerisationsprozesses. Der Systembeobachter wird dabei in der „open-loop“ Technik angewendet. Darunter versteht man das Mitführen des Systembeobachters parallel zum Betrieb der Anlage, ohne dass eine automatische Rückwirkung auf die Anlage stattfindet. Der Eingriff in den Prozess erfolgt in diesem Fall über den Operator, der vom Systembeobachter mit aktuellen und zusätzlichen Informationen versorgt wird.

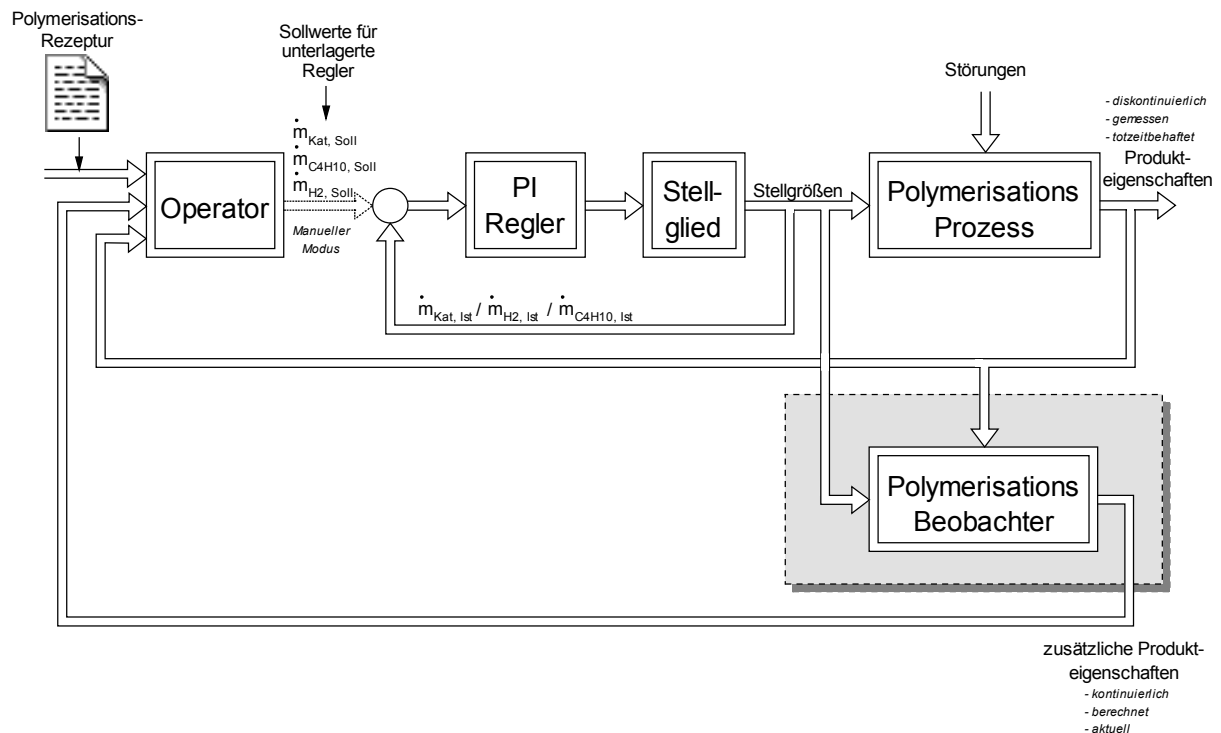


Abb. 5-9: Einbindung des Systembeobachters in die Führung des Polymerisationsprozesses („open-loop“ Betrieb)

In Kapitel 4 wurde für den Polymerisationsprozess ein Beobachter entwickelt, der neben den messbaren Partialdrücken die nicht messbaren Produktkennwerte Schmelzindex (MFR_Korn) und Dichte (RHO_Korn) am Katalysatorkorn berechnet. Um zu verifizieren, dass diese verifizierten Schätzwerte zur Einstellung definierter Produkteigenschaften verwendet werden können, werden nachfolgend die wesentlichen Kenndaten des Beobachters und der Produktion an typischen Betriebszuständen bei unterschiedlichen Produkten dargestellt. Dabei wurde die Produktion von einem Anlagenfahrer manuell mit Hilfe des Beobachters gefahren. Die Veränderungen der Prozessparameter wurden aus der Erfahrung heraus vorgenommen.

Die Abb. 5-10 bis Abb. 5-16 zeigen das Beobachterergebnis im quasi-stationären Betriebszustand der Produktionsanlage über einen Zeitraum von drei Tagen. Der quasi-

stationäre Betriebszustand ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die Qualitätskenngrößen des Produktes innerhalb konstanter Spezifikationsgrenzen bewegen. Für den Schmelzindex (MFR) gilt eine Abweichung von $\pm 10\%$, für die Dichte (RHO) $\pm 0,001$ $[\text{g}/\text{cm}^3]$. Alle Zuflüsse sind im Wesentlichen konstant, wie in Abb. 5-10 dargestellt.

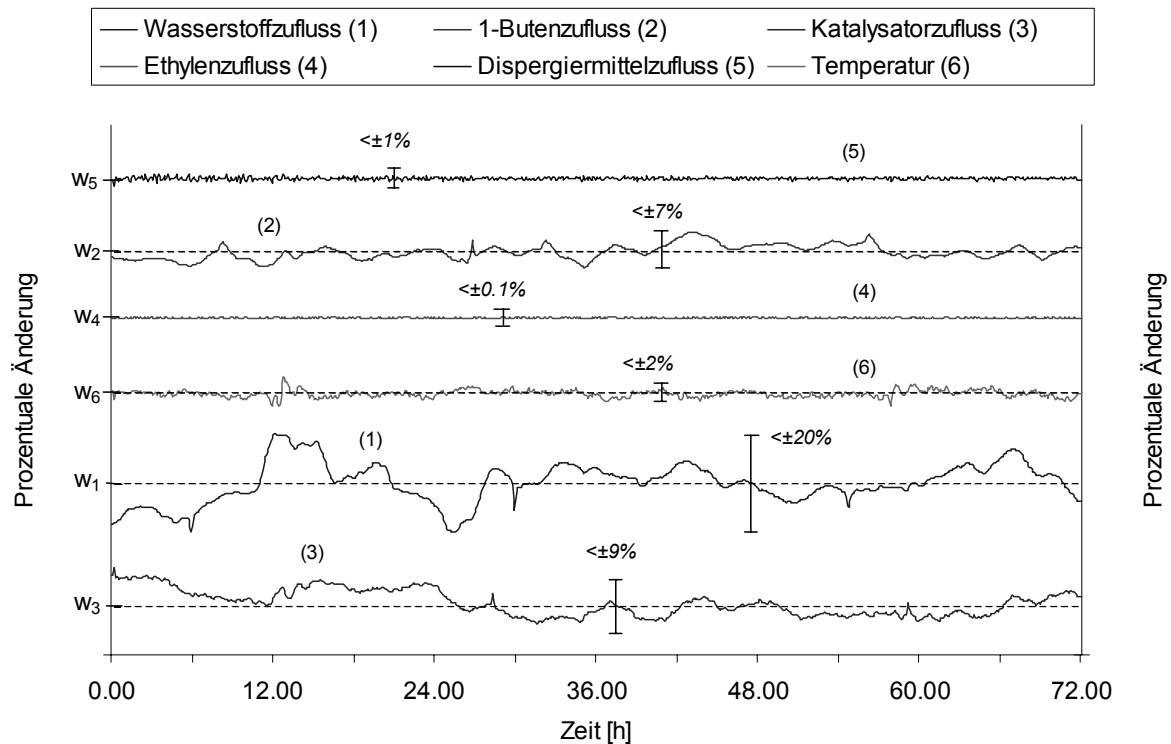


Abb. 5-10: Zuflüsse des Polymerisationsreaktors im stationären Betriebszustand
(I= Variationsbreite in Prozent; w_i = Sollwert der Größe i)

Unter diesen Bedingungen liefert der Beobachter zu jedem Zeitpunkt die Produktkennwerte Schmelzindex (Abb. 5-11) und Dichte (Abb. 5-12). Dabei unterscheidet man zwischen den Produktkennwerten des Mikroreaktors (Korn) und des Polymerisationsreaktors (Reaktor). Die Produktkennwerte des Mikroreaktors beschreiben das gerade an jedem Katalysatorkorn hergestellte Produkt und werden deshalb auch als Kornwerte oder „instantaneous“ Werte bezeichnet. Im Gegensatz dazu liefert der Reaktorwert die Produktinformation über alle Partikel im Polymerisationsreaktor. Während es sich bei den Kornwerten um nicht messbare differentielle Werte handelt, gehören die Reaktorwerte zu den integralen bzw. Mittelwerten. Die Korn- und Reaktorwerte des Produktes werden online vom Beobachter berechnet und stehen somit jederzeit zur Verfügung. Bei den Laborwerten handelt es sich um Mittelwerte aller Polymere einer aus dem Reaktor entnommenen Probe. Die Reaktorproben werden in Zeitabständen zwischen 8 und 24 Stunden im Labor manuell analysiert und stehen deshalb nur mit einer erheblichen Totzeit zur Verfügung. Da es sich bei den Laborwerten wie bei den Reaktorwerten des Beobachters um Mittelwerte handelt, können diese zur Güte des Beobachters direkt herangezogen werden.

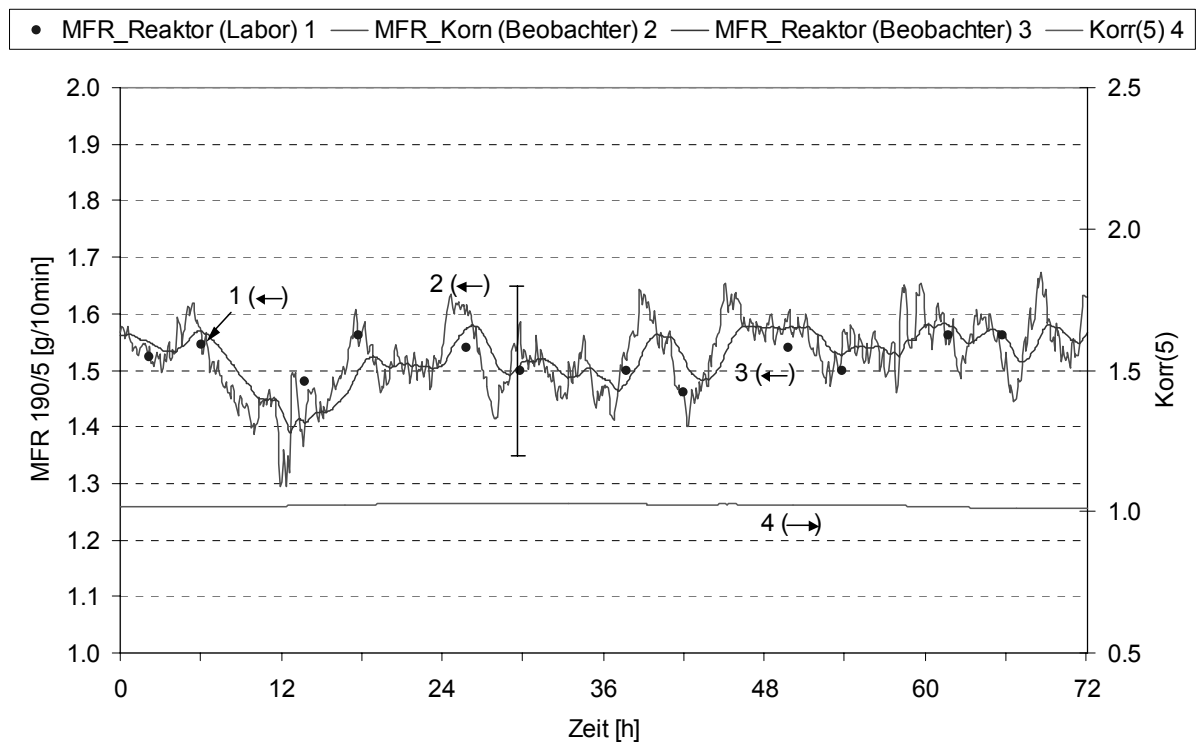


Abb. 5-11: Schmelzindex-Werte (MFR) im stationären Betriebszustand der Anlage

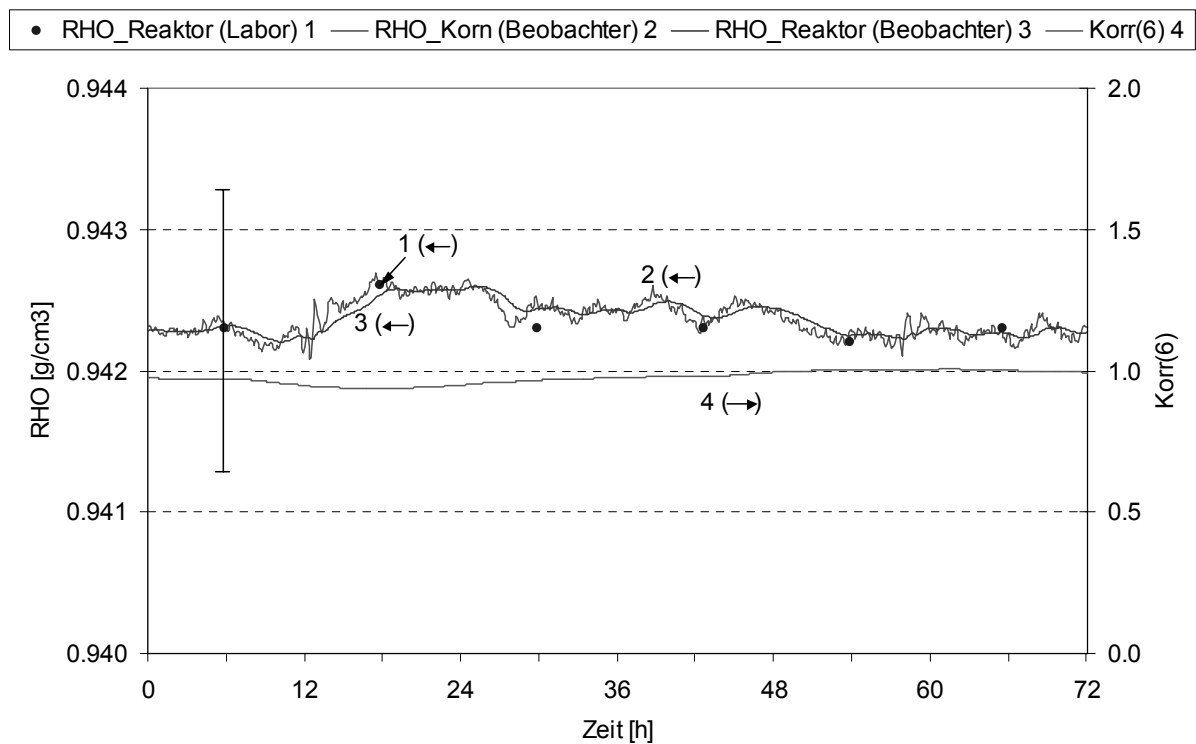


Abb. 5-12: Dichte-Werte (RHO) im stationären Betriebszustand der Anlage

Wie in Abb. 5-11 dargestellt, zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeit (Balken) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem durch den Beobachter berechneten Schmelzindex-Wert (3) und dem an einer aus dem Reaktor gezogenen Probe gemessenen Wert (1). Dies gilt auch für die Dichte, dem zweiten wichtigen Produktkennwert bei der Herstellung von Polyethylen hoher Dichte (Abb. 5-12). Die Laboranalysen liegen lediglich zeitdiskret vor, weshalb sie als Punkte in den Diagrammen dargestellt sind. Die Verläufe zeigen, dass die entwickelte Modellnachführung zuverlässig arbeitet, was durch den Korrekturreinfluss $Korr(5)$ und $Korr(6)$ gezeigt wird. Der erforderliche Eingriff ist im vorliegenden Fall gering.

Die Produktkennwerte Schmelzindex (MFR) und Dichte (RHO) zeigen im Bereich der spezifizierten, zulässigen Abweichung eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den im Labor ermittelten Werten und den durch den Beobachter berechneten Werten. Abb. 5-13 bis Abb. 5-16 bestätigen, dass auch die anderen Schätzwerte des Beobachters Partialdruck Ethylen (PC2), Wasserstoff (PH2) und 1-Buten (PC4) sowie der Gesamtdruck (P) ähnlich gute Ergebnisse zeigen. Gemessene Daten (Gasanalyse) und mit dem Beobachter berechnete Kurven liegen nahezu übereinander.

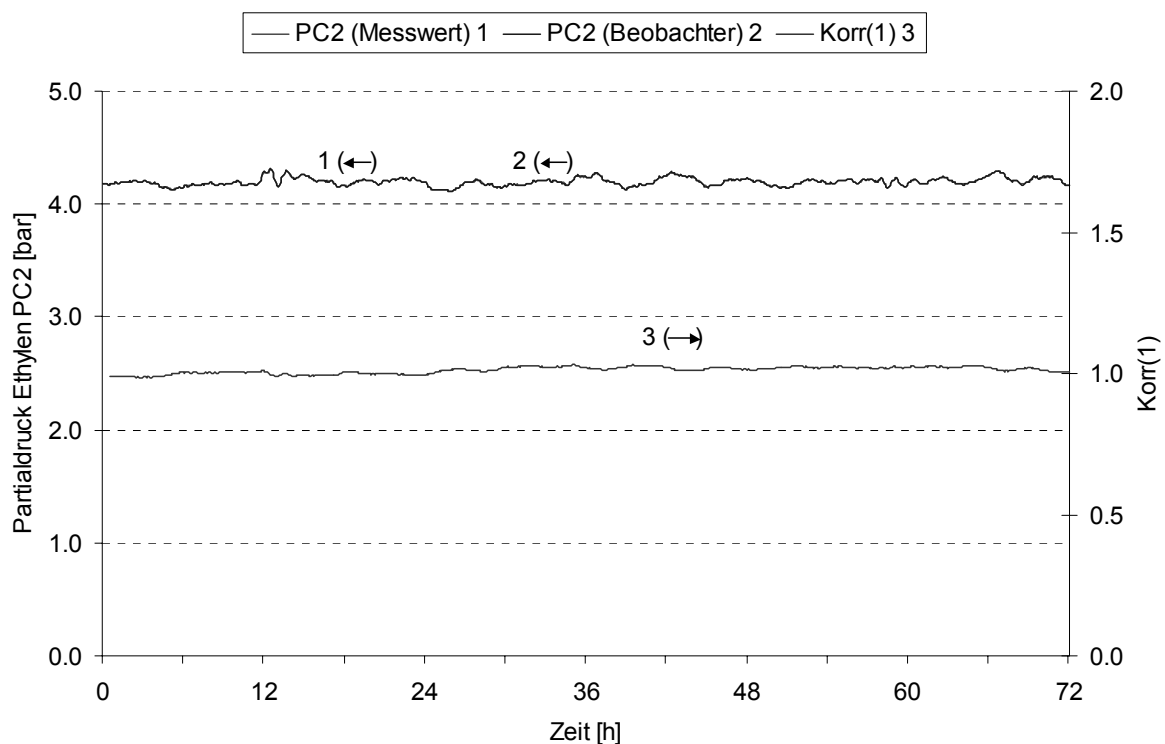


Abb. 5-13: Partialdruck Ethylen (PC2) im stationären Betriebszustand der Anlage

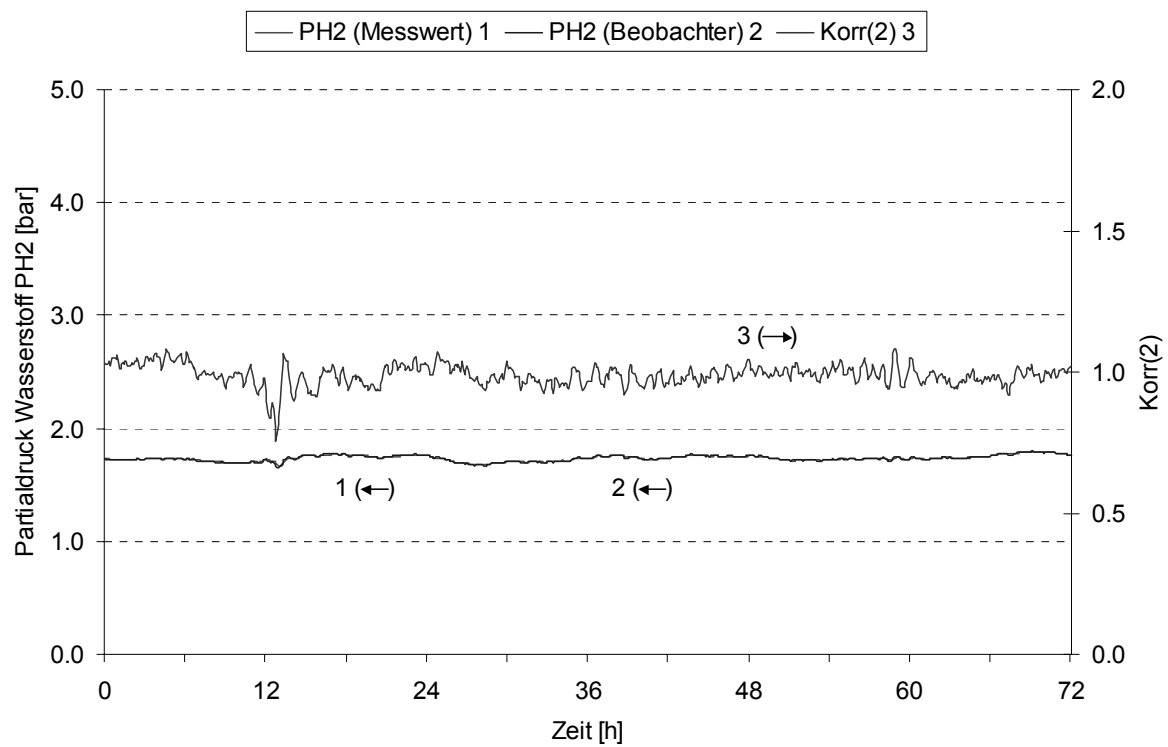


Abb. 5-14: Partialdruck Wasserstoff (PH2) im stationären Betriebszustand der Anlage

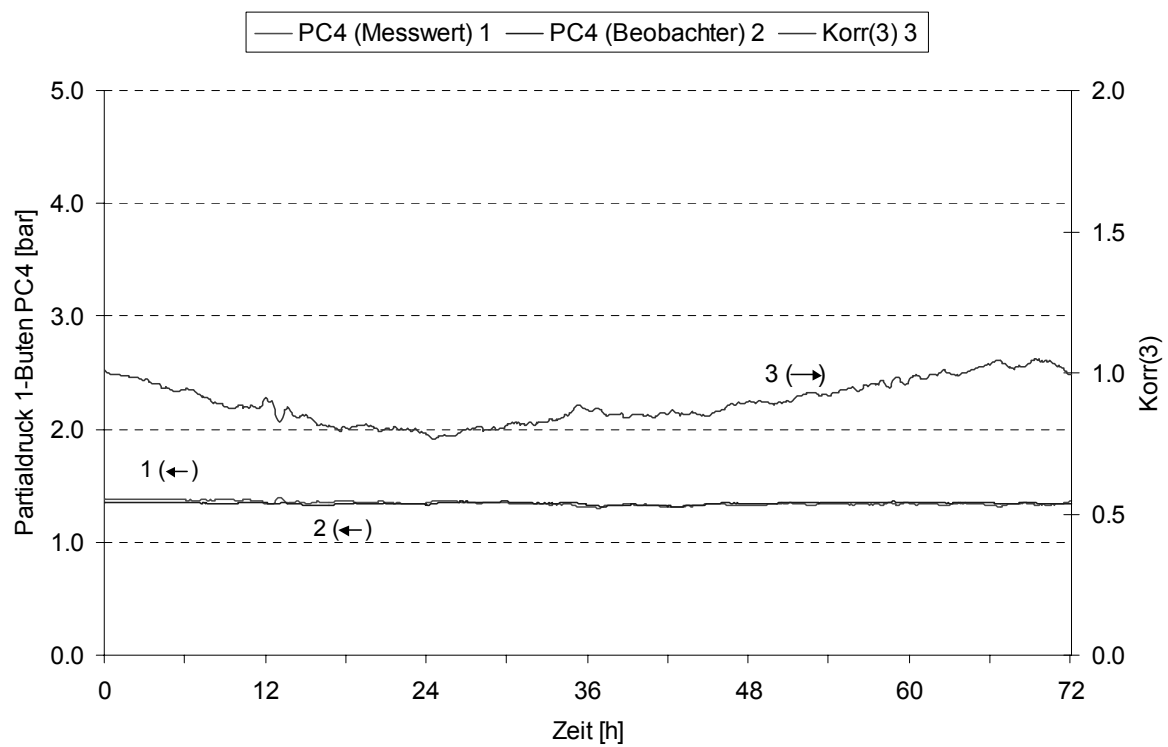


Abb. 5-15: Partialdruck 1-Buten (PC4) im stationären Betriebszustand der Anlage

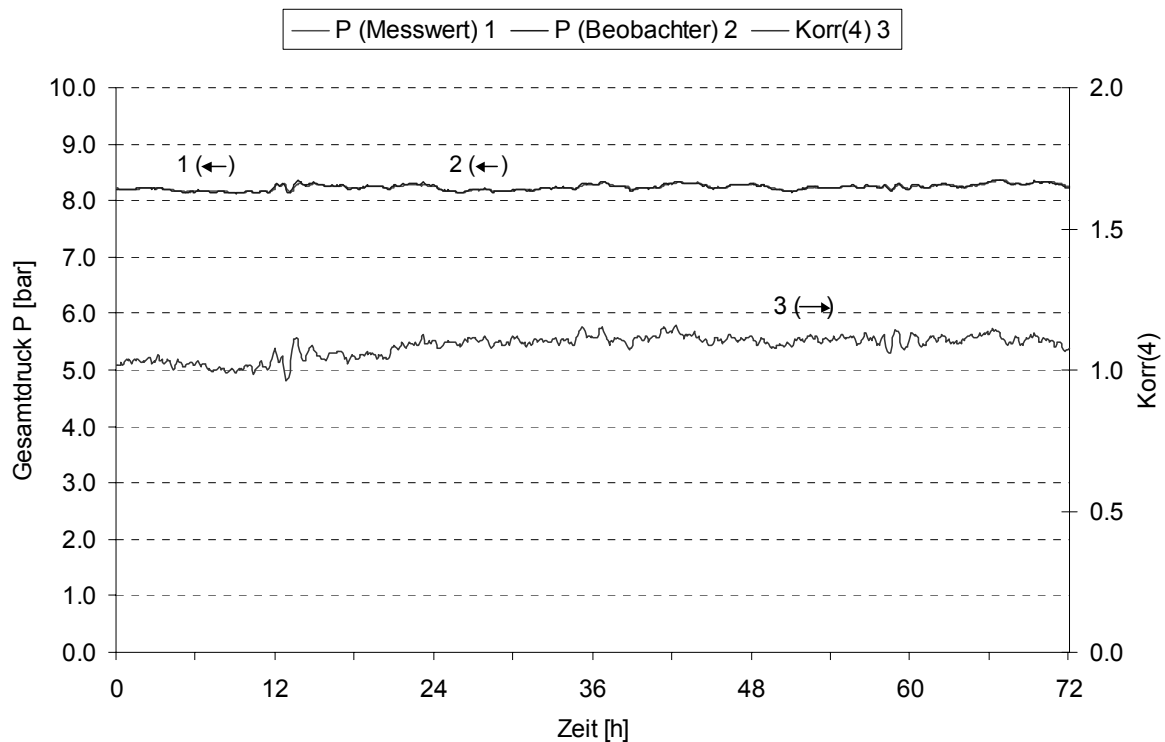


Abb. 5-16: Gesamtdruck (P) im stationären Betriebszustand der Anlage

Im Gegensatz zu den Produktkennwerten können bei den übrigen Beobachtergrößen die durch die Gasanalyse gemessenen Werte direkt mit den online berechneten Beobachterwerten verglichen werden. Diese online Werte werden ständig angepasst (Abb. 5-3). Die Korrekturen arbeiten zuverlässig, dies zeigt die bei allen Verläufen sehr gute Übereinstimmung des Beobachters mit der Realität.

Der Beobachter dient dem Anlagenfahrer als Informationssystem über die aktuellen Produktkennwerte. In Abhängigkeit der Kennwerte werden dann die Sollwerte basierend auf seiner Erfahrung verändert. Zur Kontrolle des Beobachters, d.h. um durch Störeinflüsse verursachte Abweichungen im offenen System, muss von Zeit zu Zeit eine Reaktorprobe analysiert und dieser Wert mit den berechneten Werten verglichen und korrigiert werden. Dadurch wird sichergestellt, dass der Beobachter über längere Zeit nicht von der Realität abweicht. Aufgrund der Modellgüte genügt es bei der Dichte, bei stationärem Betriebszustands der Anlage eine Laboranalyse pro Tag durchzuführen. Für die Schmelzindex-Werte (MFR) konnte auf die Laboranalysen der Nachtschicht verzichtet werden (Abb. 5-17).

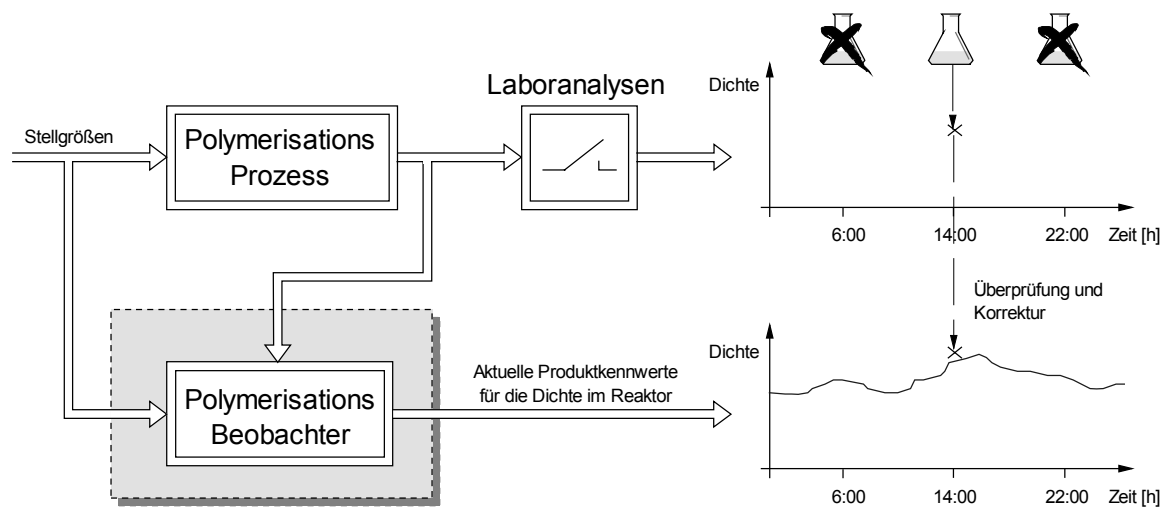


Abb. 5-17: Einsatz des Systembeobachters zur Reduzierung der Laboranalysen

Die größten Anforderungen werden bei Produktwechseln an den Beobachter gestellt. In der Regel sind diese kontinuierlich gefahrenen Übergänge von einem Produkttyp auf den nächsten gleichzeitig noch mit einer Laständerung verbunden, da unterschiedliche Herstellmengen benötigt werden. Um dies zu verdeutlichen, wurde das Beobachterverhalten am Beispiel eines Typübergangs zwischen den Produkten Hostalen[®] GF7740 und GD4760 dargestellt. Bei den Produkttypen handelt es sich um Spritzguss- und Extrusions-Typen mit sehr verschiedenartigen Produkteigenschaften. Ein derartiger Produktwechsel verläuft in der Regel über 24 Stunden. [Kim,136] kommt zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Zeitkonstanten. In diesem Verlauf werden mehrere Prozessparameter (Stellgrößen) wie Ethylenzufluss, Wasserstoffzufluss, 1-Butenzufluss, Katalysatorzufluss und die Temperatur im Polymerisationsreaktor gleichzeitig verändert (Abb. 5-18).

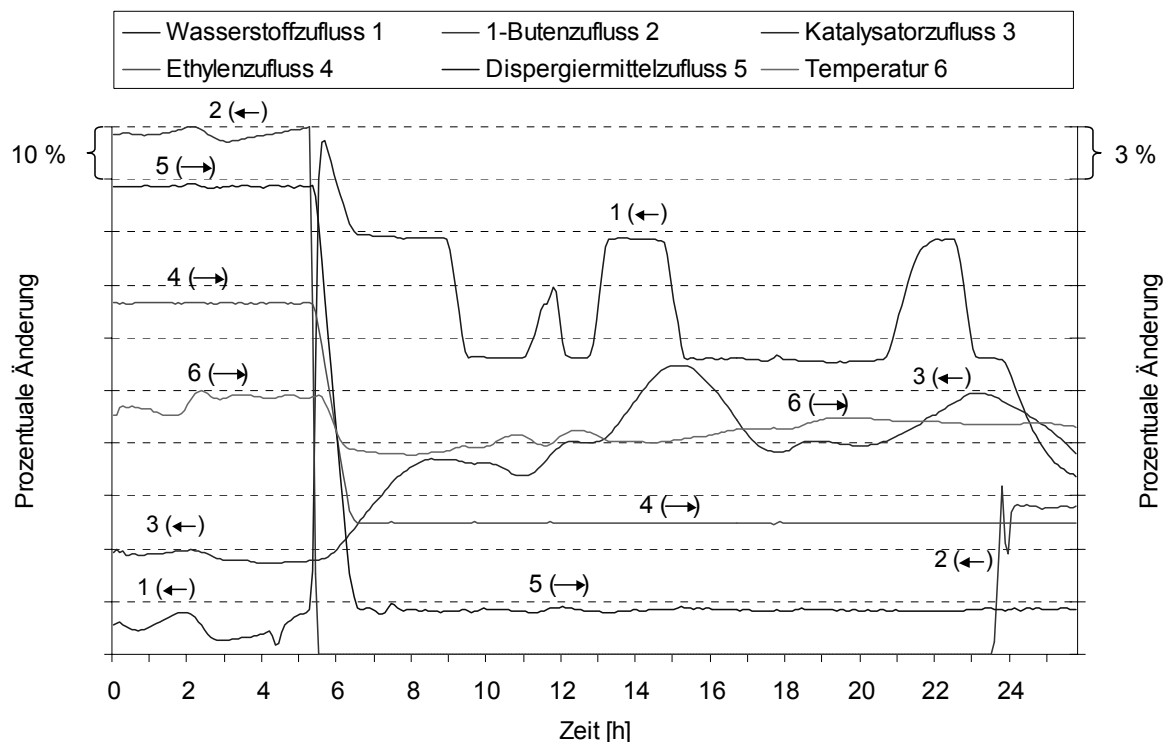


Abb. 5-18: Relative Veränderung der Zuflüsse und der Temperatur im Reaktor beim Typübergang Hostalen[®] GF7740 auf Hostalen[®] GD4760

Der Typübergang wird durch die Reduzierung der 1-Butenmenge (2) auf Null eingeleitet. Dies bewirkt eine merklich verzögerte Verringerung des Partialdrucks von 1-Buten im Reaktor (Abb. 5-19). Die verringerte 1-Butenkonzentration wirkt sich auf die am Mikroreaktor entstehende Dichte (Korn) unmittelbar in Form eines Anstiegs der Dichtekurve (2) aus (Abb. 5-20).

Wie in erkennbar, zeigt sich ein deutlich größerer Einfluss der Modellkorrektur als im stationären Fall. Der kurzzeitige Anstieg der Modellnachführung deutet darauf hin, dass im Reaktor noch mehr 1-Buten vorhanden ist (beispielsweise über den Suspensionsmittelkreislauf) als dies im Modell der Fall ist. Der anschließende Abfall zeigt, dass zukünftig weniger 1-Buten über den Kreislauf in den Reaktor zurückfließt, als bei einem 1-Buten reichen Produktionstyp.

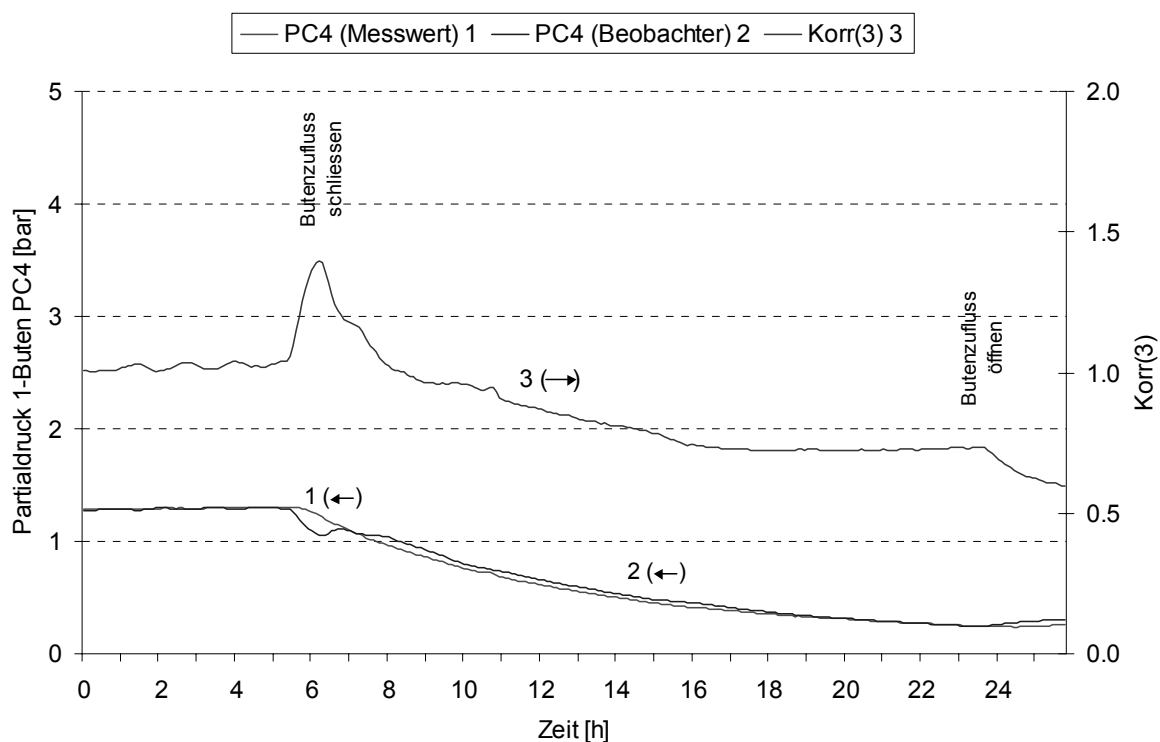


Abb. 5-19: Partialdruck 1-Buten (PC4) beim Typübergang Hostalen[®] GF7740 auf Hostalen[®] GD4760

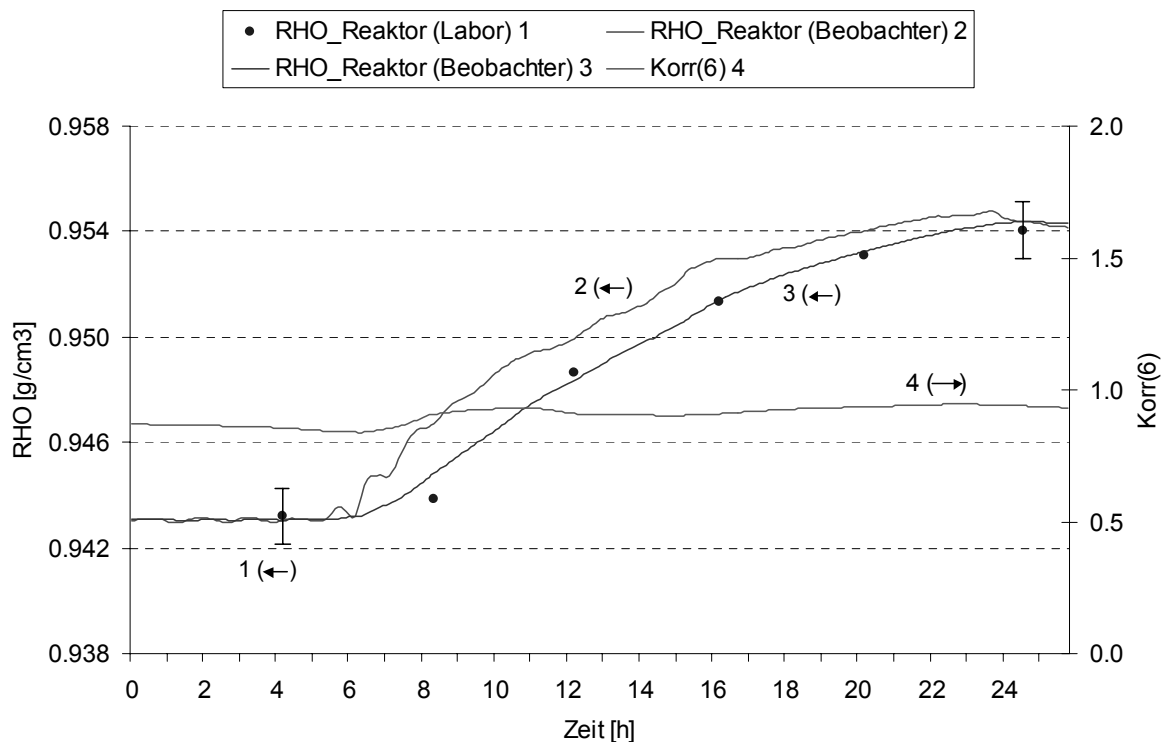


Abb. 5-20: Dichte-Verlauf (RHO) beim Typübergang Hostalen[®] GF7740 auf Hostalen[®] GD4760

Parallel zur Änderung des 1-Butenzuflusses wurde die Temperatur um 3,5 Prozent abgesenkt, die Wasserstoffmenge um ca. 90 Prozent sprunghaft erhöht und im weiteren Verlauf wieder abgesenkt (Abb. 5-18). Das Maximum der Partialdruckkurve für den Wasserstoff (Abb. 5-21) liegt zeitlich merklich vor dem Minimum der 1-Buten Partialdruckkurve (Abb. 5.19). Dies bedeutet, dass die Konzentration des Wasserstoffs sich schneller auf Änderungen im Zufluss auswirkt als dies beispielsweise beim 1-Buten der Fall ist. Der Beobachter korrigiert aufgrund des Vergleichs des berechneten und gemessenen Partialdrucks die Wasserstoffmenge nach unten. Das bedeutet, dass bei hohen Partialdrücken im System ein geringerer Anteil an Wasserstoff verbraucht wird. Der Beobachter berücksichtigt dabei nicht, in welcher Art und Weise der Wasserstoff verbraucht wird (S. 81).

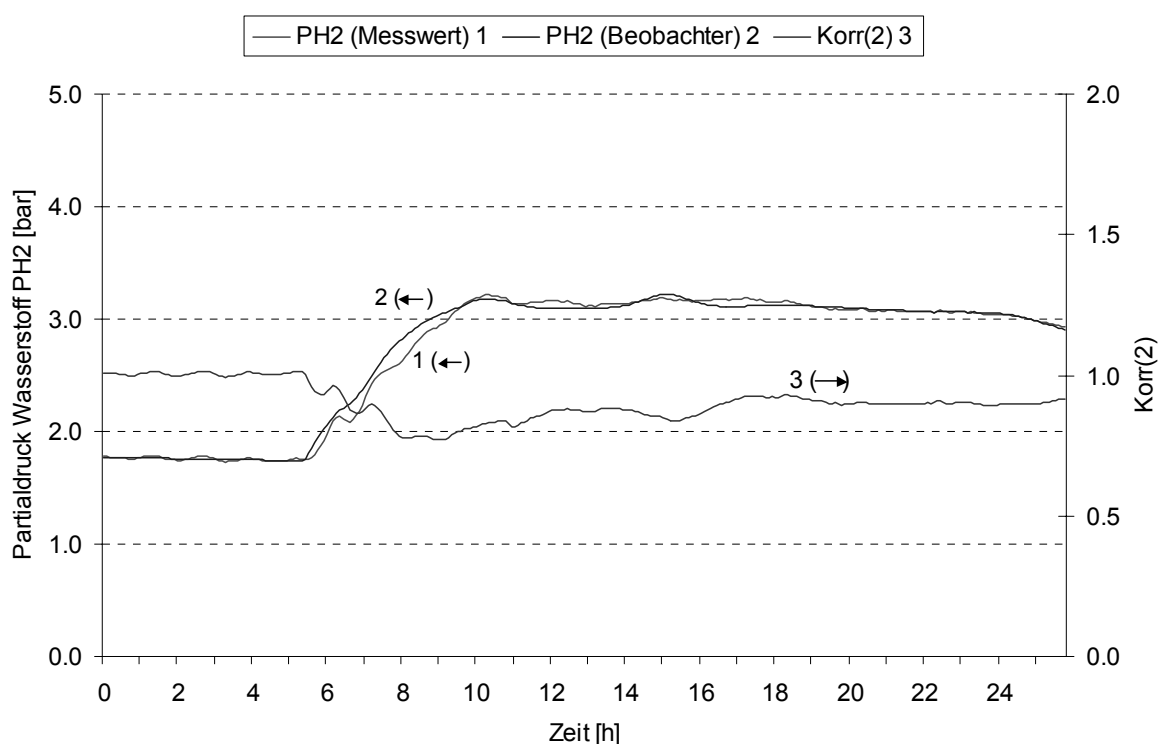


Abb. 5-21: Partialdruck Wasserstoff (PH₂) beim Typübergang Hostalen[®] GF7740 auf Hostalen[®] GD4760

Die Kurve des Partialdrucks für Ethylen zeigt zu Beginn des Typübergangs einen kurzzeitigen Anstieg. Dies deutet auf eine verringerte Aktivität des Katalysators hin, verursacht durch die Temperaturabsenkung und die Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks. Um dies zu kompensieren, wurde die Katalysatormenge erhöht (Abb. 5-18). Im Übergangsbereich ist der gemessene Partialdruck Ethylen PC₂ (Messwert) 1 etwas höher als der berechnete Partialdruck des Beobachters PC₂ (Beobachter) 2, was auf eine Reduzierung der Katalysatoraktivität hindeutet. Dies wird vom Beobachter

durch die Modellnachführung Korr(1) (Kurve 3) korrigiert. Nach Durchlaufen des Typübergangs wird diese Korrektur wieder zurückgenommen.

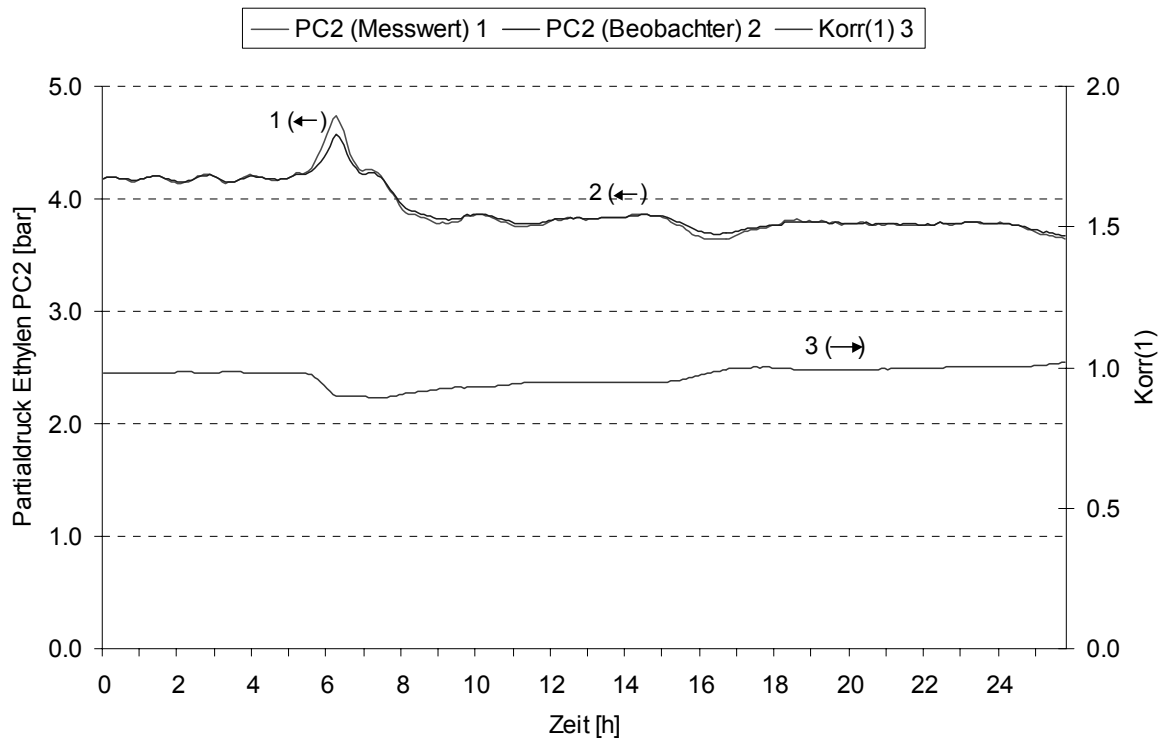


Abb. 5-22: Partialdruck Ethylen (PC2) beim Typübergang Hostalen[®] GF7740 auf Hostalen[®] GD4760

Der Gesamtdruck P ist die Summe der einzelnen Partialdrücke. Auch hier sind zu Beginn des Typübergangs Abweichungen zwischen dem gemessenen Gesamtdruck P (Kurve 1) und dem vom Beobachter geschätzten Wert P (Kurve 2) zu erkennen. Abweichungen zwischen den Gesamtdrücken werden durch Nachführung des Korrekturterms Korr(4) (Kurve 3) für Inerten kompensiert (Abb. 5-23).

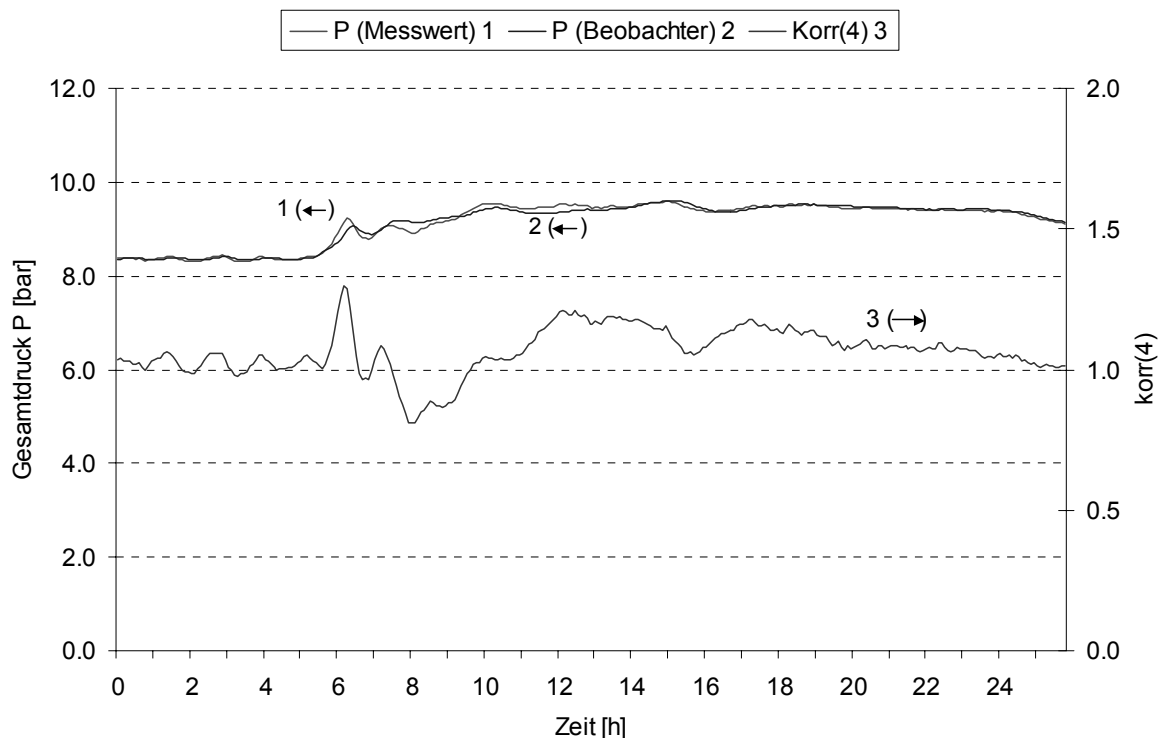


Abb. 5-23: Gesamtdruck (P) beim Typübergang Hostalen[®] GF7740 auf Hostalen[®] GD4760

Beim Typübergang (Abb. 5-24) von Hostalen[®] GF7740 auf Hostalen[®] GD4760 steigen der Schmelzindex im Reaktor MFR_Reaktor (Labor) 1 und der Schmelzindex-Laborwert (Punkte) aufgrund des höheren Wasserstoffpartialdrucks und der damit verbundenen Abnahme der mittleren Kettenlänge von ca. 1,5 g/10 min auf das Fünffache an. Der Schmelzindex am Katalysatorkorn MFR_Korn (Beobachter) 2 zeigt dieses Verhalten bereits früh an, während die Reaktordaten verzögert folgen. Der Verlauf zwischen den vergleichbaren Reaktorwerten MFR_Reaktor (Beobachter) und MFR_Reaktor (Labor) zeigt auch hier eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Laboranalysen MFR_Reaktor (Labor) 1 zeigen während des Typübergangs tendenziell höhere Werte, die jedoch im Rahmen der angezeigten Messungenauigkeit der Laboranalysen ist. Es ist eine gängige Praxis in der Produktion, dass mehr Werte im Anfangsbereich des Typübergangs gezogen werden.

Auch hier arbeitet die Modellrückführung zuverlässig und sorgt im Verlauf des Prozesses, bei dem eine starke Veränderung der Prozess- und Produktparameter erfolgt, dafür, dass der vom Beobachter berechnete Schmelzindex mit dem im Labor gemessenen im Rahmen der Messgenauigkeit (Balken) gut übereinstimmt.

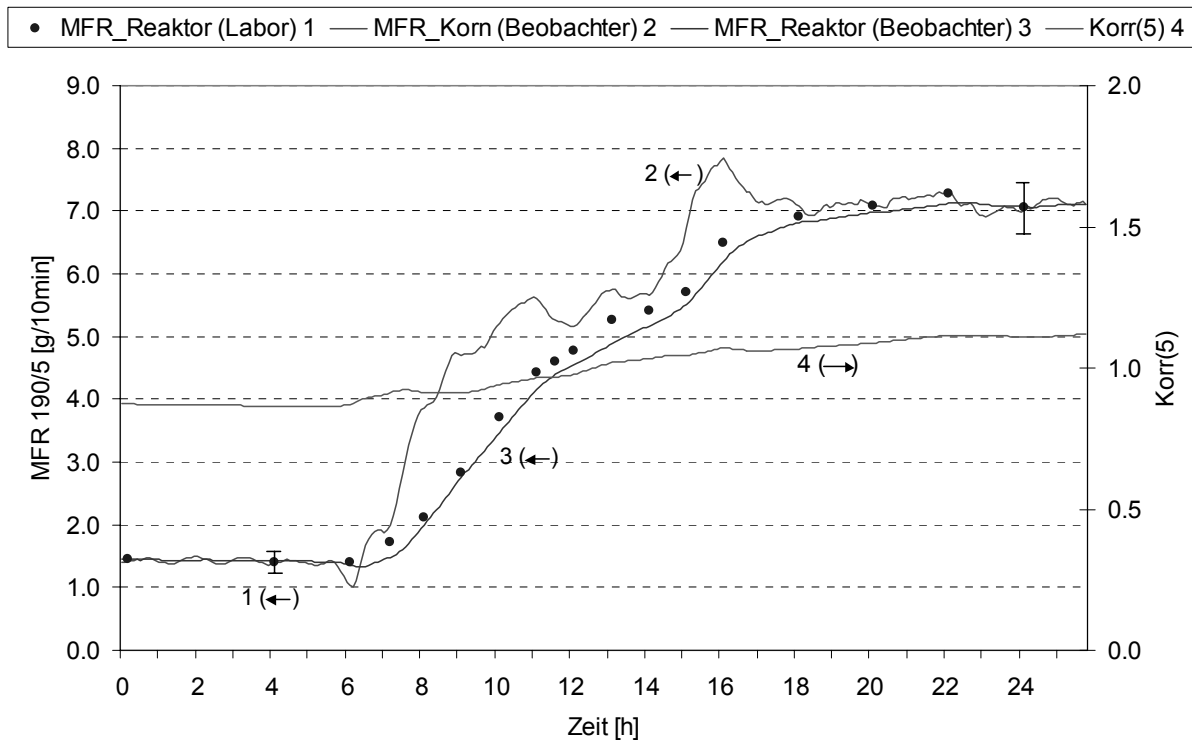


Abb. 5-24: Schmelzindex-Werte (MFR) beim Typübergang Hostalen® GF7740 auf Hostalen® GD4760

Im vorhergehenden Abschnitt wurde der Systembeobachter im „open-loop“ Betrieb in der Anlage eingesetzt. Im Folgenden Beispiel wird er in der so genannten „closed-loop“ Technik angewandt. Im Gegensatz zur „open-loop“ Technik, in der die Rückwirkung auf den Polymerisationsprozess manuell durch den Operator stattfindet, existiert hier eine automatische Rückwirkung über einen geeigneten Regelalgorithmus auf die Anlage (Abb. 5-25). Im vorliegenden Fall wurde hierfür ein Fuzzy-Regler entwickelt. Zur Einstellung der definierter Produkteigenschaften erhält der Fuzzy-Regler die gewünschten Produkteigenschaften vom Operator und die Schätzwerte des Systembeobachters als Eingangsgrößen. Zusätzlich erhält er die Ableitungen dx/dt der Beobachtergrößen, um bei sich ändernden Bedingungen schneller reagieren zu können. Der Fuzzy-Regler gibt dann wiederum neue Sollwerte für die Regelgrößen an die unterlagerten Standardregler weiter. Während der Operator bisher nur indirekte Größen wie beispielsweise Zuflüsse regeln konnte, ist es mit Hilfe des Systembeobachters möglich, direkt die Qualität zu regeln. Dadurch erhält man eine vollständig automatisierte Qualitätsregelung.

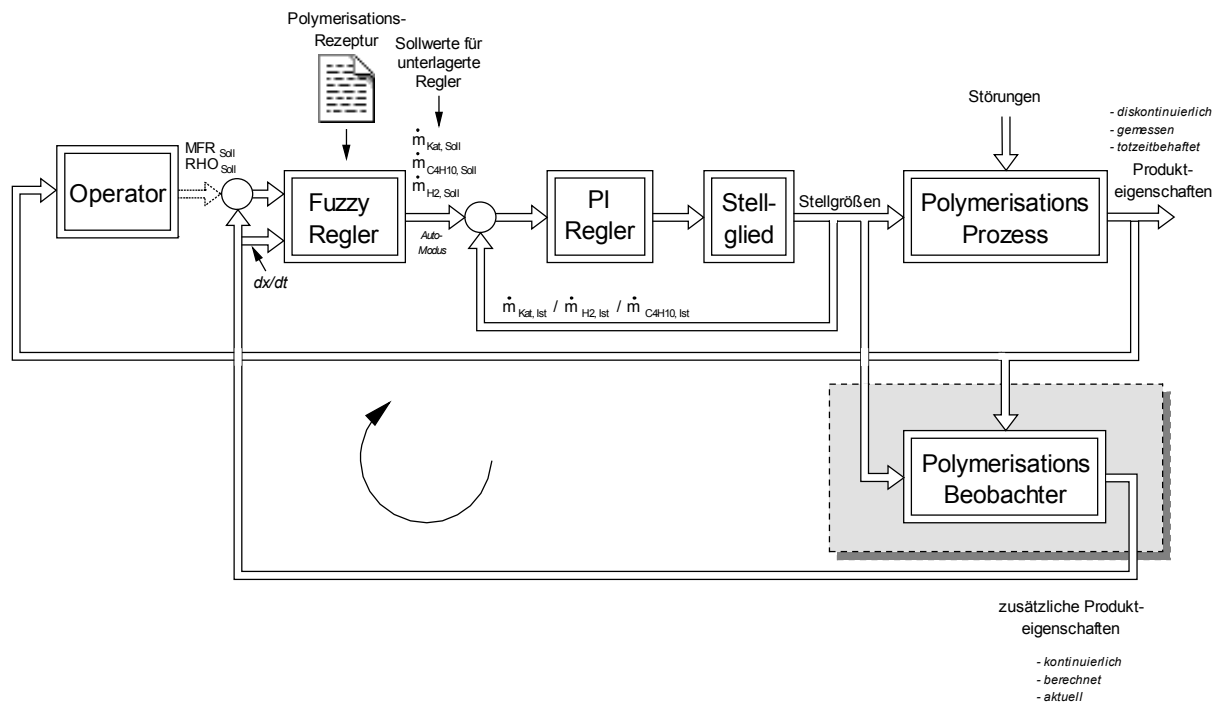


Abb. 5-25: „Vollautomatisierte“ Qualitätsregelung der Polymerisation mit Hilfe des Systembeobachters im „closed-loop“ Betrieb.

Bei den unterlagerten Reglern für die Zuflüsse Wasserstoff, 1-Buten, Katalysator und die Temperatur handelt es sich um konventionelle PI-Regler, der Fuzzy-Regler ist ein auf Basis linguistischer Größen arbeitender Algorithmus, bei dem ebenfalls umfangreiches Prozesswissen verwendet wurde. Man gelangt damit zu der in Abb. 5-26 gezeigten Regelkreisstruktur.

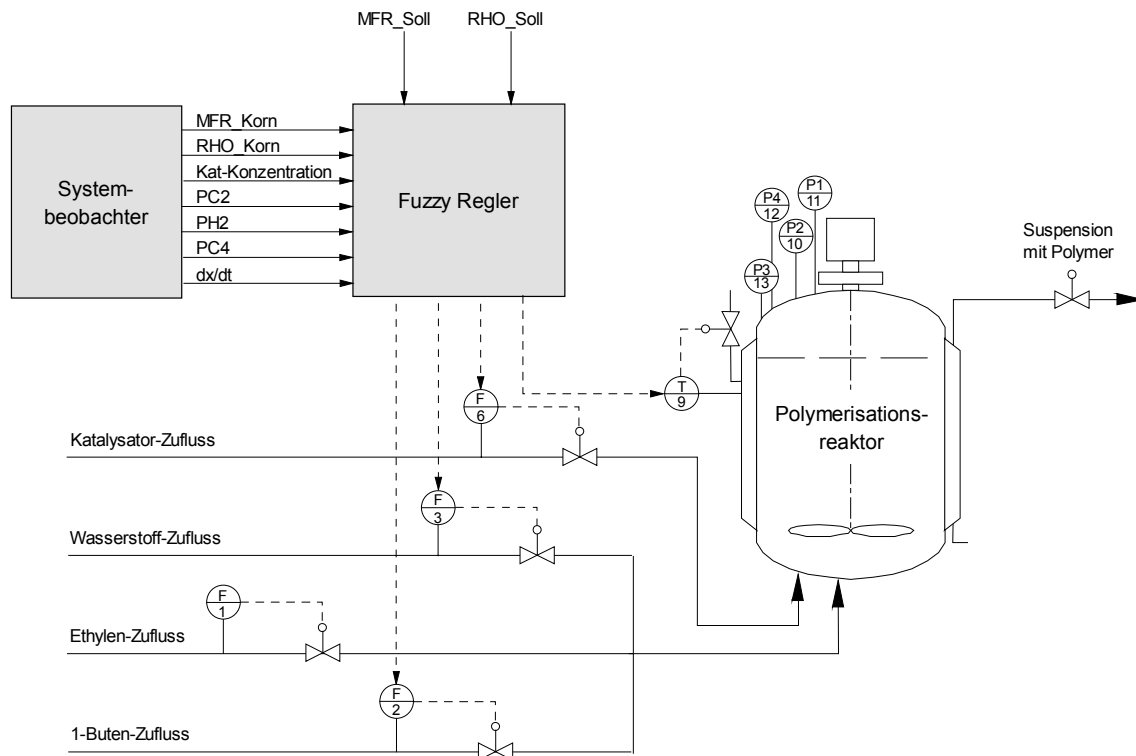


Abb. 5-26: Polymerisationsregelung mit Systembeobachter und Fuzzy-Regler

Der in Abb. 5-26 dargestellte Fuzzy-Regler basiert auf einem Fuzzy-Logik-System mit den Eingängen Schmelzindex im Mikroreaktor (MFR_Korn), Dichte im Mikroreaktor (RHO_Korn), den Partialdrücken für Ethylen, Wasserstoff und 1-Buten, der Konzentration des Katalysators sowie den zeitlichen Änderung der genannten Größen (dx/dt). Der Fuzzy-Regler berechnet aus den Größen des Systembeobachters die entsprechenden Sollwerte für die unterlagerten Regelgrößen. Diese werden anschließend von den unterlagerten PI-Reglern für die Wasserstoff-, 1-Buten-, Katalysator- und Temperatur eingestellt.

Das Verhalten des Systembeobachters im „closed-loop“ Betrieb im Zusammenspiel mit dem eingesetzten Fuzzy-Regler wird am Beispiel des Schmelzindex-Verlaufs gezeigt. Bei den Schmelzindex-Werten handelt es sich um an Reaktorproben gemessene Werte MFR_Reaktor (Labor), die als treppenförmiger Verlauf dargestellt werden (Abb. 5-27). Der Polymerisationsprozess wurde unter annähernd gleichen Bedingungen in einen Fall mit Hilfe des Beobachters von einem Anlagenfahrer manuell gefahren und im anderen Fall vollautomatisch mit Systembeobachter und Fuzzy-Regler. Das Ergebnis ist in Abb. 5-27 dargestellt.

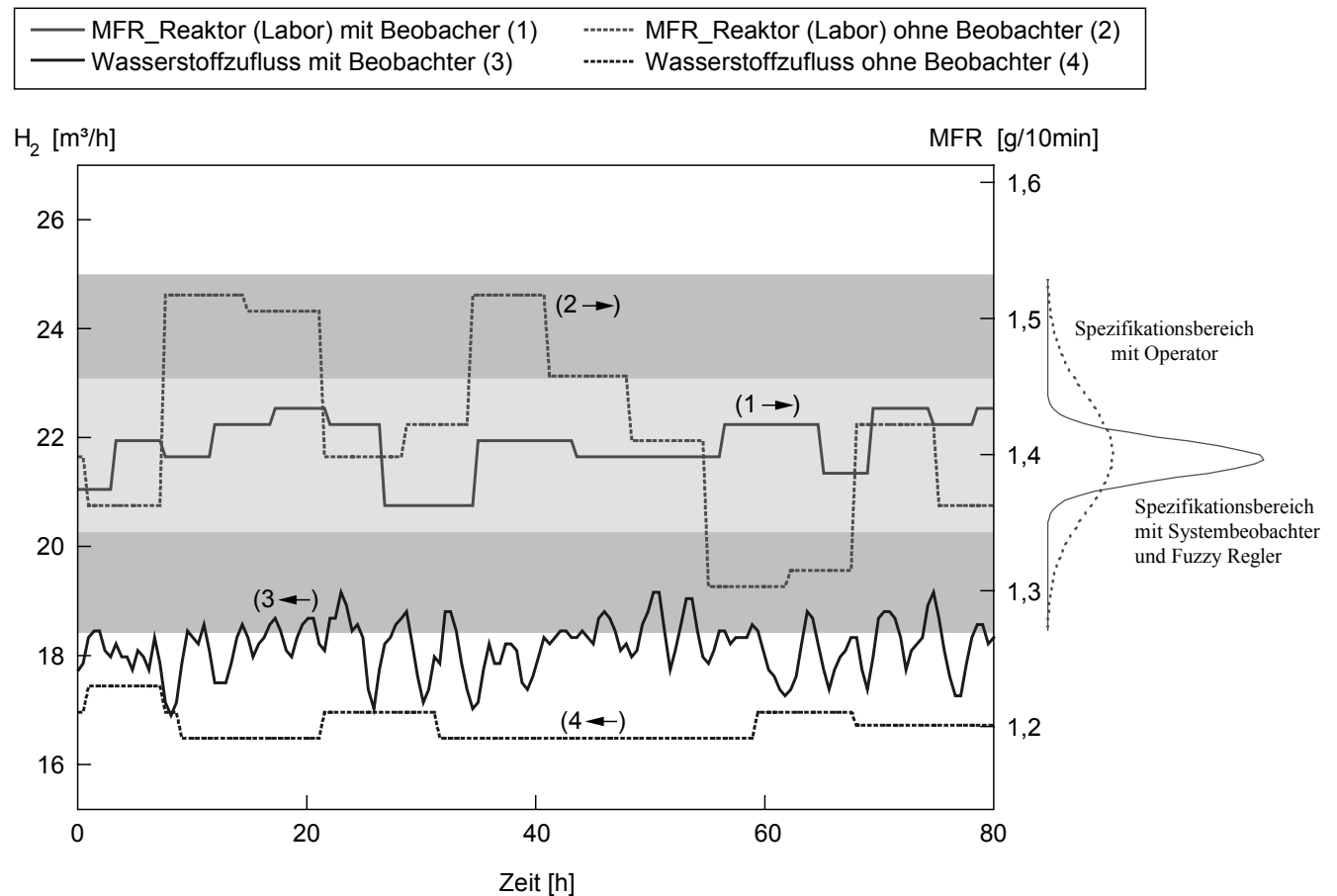


Abb. 5-27: Schmelzindex-Verlauf mit manueller (Operator) und vollautomatischer Fahrweise (Systembeobachter und Fuzzy-Regler)

Während der Anlagenfahrer nur zeitweise in den Polymerisationsprozess eingreift, was an dem typischen stufenförmigen Verlauf des Wasserstoffs (Kurve 4) erkennbar ist, passt der Fuzzy-Regler aufgrund der vom Systembeobachter zur Verfügung gestellten Produkteigenschaften des gerade hergestellten Polymers (MFR am Mikroreaktor) die Wasserstoffmengen (Kurve 3) ständig an die veränderten Betriebsbedingungen an, um die gewünschten Schmelzindex-Werte innerhalb der Spezifikationsgrenzen konstant zu halten. Beide Fahrweisen verbleiben innerhalb des geforderten Toleranzbands für die Schmelzindex-Werte. Die Schmelzindex-Werte aus dem Produktionslauf mit Systembeobachter und Fuzzy Regler (Kurve 1) sind jedoch aufgrund des ständigen Eingriffs über den Wasserstoff zur Beeinflussung der Endspezifikation deutlich besser als die MFR-Werte (Kurve 2) des Polymerisationsprozesses, der durch den erfahrenen Anlagenfahrer geführt wurde.

5.3.1 Ergebnisse zur Stabilität und Konvergenz

Stabilität und Konvergenz sind Grundvoraussetzungen für einen brauchbaren Systembeobachter. Bei nichtlinearen Systemen ist die Stabilität im Allgemeinen eine Eigenschaft, die vom Arbeitspunkt, an dem der Polymerisationsprozess betrieben wird, abhängig ist. Bei dem hier betrachteten Polymerisationsprozess gibt es „stabile“ und „instabile“ Arbeitspunkte. Schaltet man z.B. die Temperaturregelung ab, verringert die zugeführte Kühlwassermenge für kurze Zeit und stellt sie anschließend wieder auf den alten Wert zurück, so steigt die Temperatur bei reduzierter Kühlwassermenge an und geht auch später nicht wieder auf den alten Wert zurück, sondern steigt weiter. Die Ausgangsgröße Temperatur kehrt nach der Anregung durch den Kühlwasserstrom nicht wieder in eine stabile Ruhelage zurück, der Reaktor wird instabil. In diesen Fällen wird die Anlage aus sicherheitstechnischen Gründen abgeschaltet. Aus der verfahrenstechnischen Auslegung der Anlage und der Praxis ist bekannt, dass der Polymerisationsprozess stabil arbeitet. Aufgrund der systematischen Entwicklung des Systembeobachters kann davon ausgegangen werden, dass der Polymerisationsprozess richtig modelliert wurde. Da der Systembeobachter nur dann eingesetzt wird, wenn die Anlage im Stabilitätsbereich, d.h. im bestimmungsgemäßen Betrieb arbeitet, kann davon ausgegangen werden, dass auch der Systembeobachter stabil ist. Stabilitätsprobleme können höchstens durch die Numerik des Simulationsprogramms auftreten. Arbeitet das stabil, d.h. konvergiert es, so kann davon ausgegangen werden, dass auch das Gesamtsystem aus Systembeobachter und Numerik stabil arbeitet. Zur Analyse des Systembeobachters wurden die Anfangswerte $\hat{\mathbf{x}}_0$ aller Zustandsgrößen $\hat{\mathbf{x}}(t)$ um +10% gegenüber dem stationären Wert vergrößert. Die Eingangsgrößen $\mathbf{u}(t)$ wurden konstant vorgegeben. Die Simulation liefert das dynamische Abklingverhalten und demonstriert die Robustheit des verwendeten Verfahrens zur numerischen Lösung von Anfangswertproblemen (Runge-Kutta-Verfahren), wie es hier vorliegt. Das Simulationsergebnis ist in Abb. 5-28 graphisch dargestellt. Für den betrachteten Fall ergibt sich eine stationäre Lösung nach ca. 25 Stunden. Aus Erfahrungen des Systembeobachters im langjährigen Produktionsbetrieb ist bekannt, dass die Algorithmen in allen in der Praxis vorkommenden Fällen konvergierten.

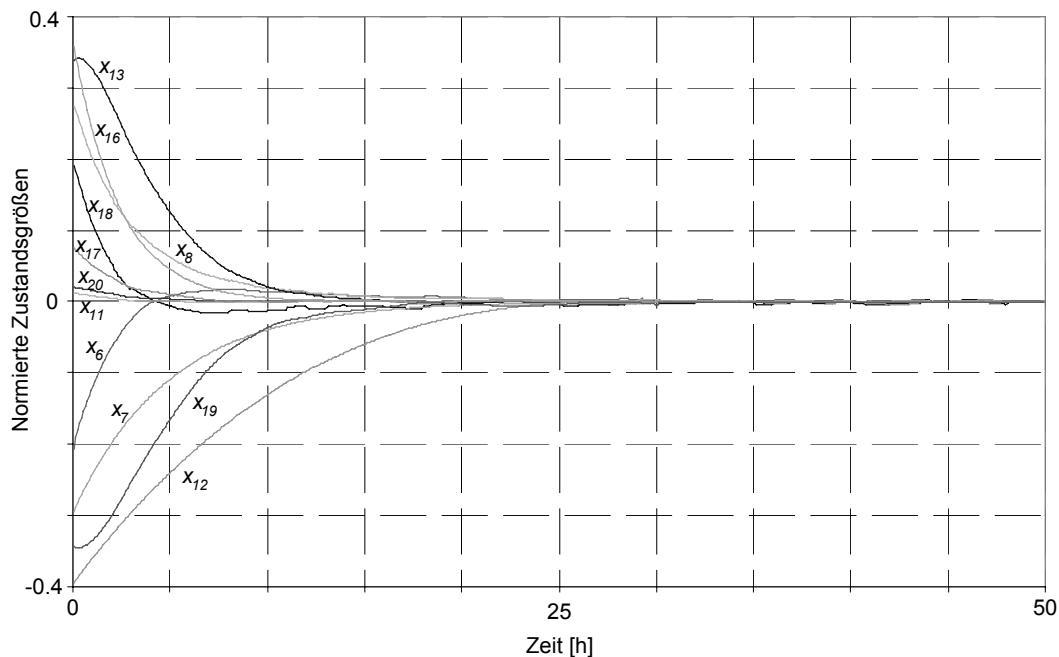


Abb. 5-28: Dynamisches Zustandsverhalten bei den 10-prozentigen abweichenden Erregungen

Bei der Zustandsbestimmung unterscheidet man zwei Fragestellungen, die Beobachtbarkeit und die Rekonstruktion. Beim Beobachtungsproblem wird die Frage untersucht, ob aus dem gegebenen $u(t)$ und $y(t)$ $x(t_0)$ am Anfang des Intervalls bestimmt werden kann. Beim Rekonstruktionsproblem wird die Frage untersucht, ob daraus $x(t_f)$ am Ende des Intervalls bestimmt werden kann. Hierfür existieren eine Reihe von Kriterien [Isidori,91; Zimmer,89; Schaffner,84]. Wie in [Che,137] untersucht und kritisch angemerkt, sind diese Kriterien sehr aufwändig und wegen der weitgehenden Voraussetzungen oft nur eingeschränkt anwendbar. Vor allem bei größeren Prozessmodellen, wie dem hier betrachteten Polymerisationsprozess, lassen sich beispielsweise Beobachtbarkeits-Normalformen nicht mehr angeben, wodurch die theoretischen Untersuchungsmöglichkeiten sehr schnell begrenzt sind [Schaffner,138].

Wie die Ergebnisse gezeigt haben, ist der nach dem in der Arbeit vorgestellten Verfahren entwickelte Systembeobachter in der Lage, die zur Einhaltung einer engen Produktspezifikation wichtigen Informationen über die Produkteigenschaften am Mikroreaktor (MFR_{Korn} , ρ_{Korn}) und über das polymere Gemische im Reaktor ($MFR_{Reaktor}$, $\rho_{Reaktor}$) aus den zur Verfügung stehenden Ein- und Ausgangsgrößen mit nur geringen Abweichungen vom realen Wert zu ermitteln. Diese Aussage wird durch den Einsatz des Systembeobachters im Produktionsbetrieb bestätigt

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Forderung nach immer neuen „maßgeschneiderten“ Produkten mit immer spezielleren Eigenschaftskombinationen in einer konstant hohen Qualität resultiert in immer komplexer werdenden verfahrenstechnischen Prozessen. Die Prozessführung hat dabei entscheidenden Einfluss auf Produktqualität und Produktionskosten und damit auf die Wirtschaftlichkeit der verfahrenstechnischen Prozesse und Anlagen. Aber auch Sicherheits- und Umweltaspekte werden maßgeblich durch die Qualität der implementierten Prozessführungsstrategien bestimmt. Moderne Prozessführungsstrategien basieren zunehmend auf modellgestützten Verfahren. Die Ergebnisse von Modellrechnungen können genutzt werden, um die Funktionen zur Prozessführung komplexer verfahrenstechnischer Systeme zu verbessern. Durch genauere Kenntnis der aktuellen Prozesszustände kann gezielt auf Abweichungen der Qualitätskenngrößen der entstehenden Produkte reagiert und so das Ziel einer innerhalb vorgegebener Grenzen konstant hohen Produktqualität besser und effizienter erreicht werden.

Dennoch hat sich ein breiter Einsatz solcher Verfahren in der chemisch-verfahrenstechnischen Industrie bisher noch nicht eingestellt [Pickhardt,88], obwohl die erzielbaren Vorteile bezüglich Produktqualität, Sicherheit und Produktionskosten unbestritten sind. Es wird geschätzt, dass ihr Anteil in der Prozessindustrie weniger als fünf Prozent ausmacht [Pickhardt,88]. Ein Hauptgrund hierfür ist das Fehlen geeigneter Modelle und Verfahren, die eine hinreichend genaue Beschreibung des betrachteten Systems ermöglichen, die gleichzeitig aber mit vertretbarem wirtschaftlichen Aufwand zu entwickeln und in Bezug auf ihre Komplexität im praktischen Einsatz handhabbar sind.

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Ansatz des „Systembeobachters“ greift diese in der Literatur seit langem diskutierte Defizite auf und stellt eine Methode bereit, mit der diese bekannten Unzulänglichkeiten existierender Verfahren ausgeräumt werden. Im Gegensatz zu den klassischen Zustandsbeobachtern betrachtet der hier vorgestellte Ansatz des Systembeobachters Modell und Modellrückführung als integriertes Gesamtsystem. Mit Hilfe zusätzlichen Prozesswissens werden Zusammenhänge zwischen entstandenen Abweichungen und den wesentlichen Eingangs-, Zustands- und Ausgangsgrößen sowie den Prozessparametern hergestellt und diese in die Rückführung integriert. Die Korrektur des Prozessmodells erfolgt dabei elementweise an ausgesuchten, anhand des zusätzlichen Prozesswissens bestimmten chemisch-physikalisch motivierten Stellen und ist nicht wie bei den klassischen Beobachterverfahren auf eine Korrektur der Zustandsgrößen des Prozesses beschränkt. So können im laufenden Betrieb bei eventuell auftretenden Störungen und Abweichungen alle Größen des Prozessmodells und damit des Gesamtsystems einschließlich der vordefinierten Prozessparameter durch den Systembeobachter verursachungsgerecht angepasst werden, was zu einer präziseren Modellbeschreibung und damit zu einer kontinuierlichen Verbesserung der Ergebnisse im weiteren Betrieb

führt. Die auf der Bestimmung der dominanten Korrelationen zwischen den vorhandenen Prozessgrößen und damit auf vereinfachenden chemisch-physikalischen Annahmen basierende Modellrückführung trägt dabei wesentlich zu einer gezielten Reduktion der Komplexität des Verfahrens bei, ohne die geforderte Genauigkeit und Gültigkeit des Ansatzes zu gefährden.

Die im praktischen Betrieb des Prozesses zur Suspensionspolymerisation von Ethylen nach dem Ziegler-Verfahren erzielten Ergebnisse bestätigen die theoretischen Überlegungen und untermauern die Eignung des entwickelten Verfahrens für den on-line-Einsatz im praktischen Betrieb auch komplexer Produktionsanlagen eindrucksvoll. Der entworfene Systembeobachter erweist sich, wie die dargestellten Produktionsergebnisse und die Erfahrung an verschiedenen Anlagen zeigen, als ein modellgestützter Ansatz, das den realen Polymerisationsprozess hinreichend genau beschreibt und so die Herstellung von Polymeren mit einer konstant hohen Qualität ermöglicht. Durch kombinierten Einsatz mit entsprechenden automatisierten Regelverfahren konnte die durch den Systembeobachter unterstützte Prozessführung im Vergleich zu einer manuellen Fahrweise durch einen erfahrenen Anlagenfahrer verbessert werden. Hierdurch konnten auch Vorbehalte vieler Anlagenbetreibern gegenüber Beobachtern bezüglich Robustheit, Anlagensicherheit und Zuverlässigkeit abgebaut werden.

Die Entwicklung eines Systembeobachters erfordert eine enge Zusammenarbeit mit den chemisch-physikalischen Basisdisziplinen, die bislang nur in wenigen Ansätzen so konsequent verfolgt wurde. Vorteile des Verfahrens sind der im Vergleich zu existierenden Vorgehensweisen geringe analytische Entwurfsaufwand, die leichte Automatisierbarkeit der durchzuführenden Berechnungen und die Anwendbarkeit auf eine große Anzahl praktisch relevanter Systeme. So können durch den entwickelten Beobachteransatz auch Systeme behandelt werden, die anderen Verfahren, z.B. aufgrund ihrer Nichtlinearität oder Nichtverfügbarkeit der von ihnen geforderten, spezifischen mathematischen Modellform, nicht zugänglich sind. Damit sind die in dieser Arbeit vorgestellten methodischen Lösungswege geeignet, ähnlichen Aufgabenstellungen von der Kunststoffherstellung z.B. von Polypropylen oder PVC bis hin zu anderen verfahrenstechnischen Anwendungsbereichen gerecht zu werden und auch dort die Prozessführung durch kontinuierliche Bereitstellung zusätzlicher Informationen über den laufenden Prozess zu unterstützen. Voraussetzung zum universellen Einsatz der Methode ist aber auch hier eine genaue Kenntnis des betrachteten Prozesses (d.h. Stoffdaten, Zusammenhänge und Vorgänge können korrekt mathematisch beschrieben werden).

Wie die vorausgegangenen Ausführungen zeigen, liefert die vorliegende Arbeit einen entscheidenden Beitrag zur Verbesserung des betrachteten Polymerisationsverfahrens im speziellen sowie chemisch-verfahrenstechnischer Prozesse in einem allgemeinen Sinn und damit letztendlich auch zur Sicherung der Wettbewerbsfähigkeit der Produktion.

Eine über längere Zeiträume durchgeführte, parallel zum Prozess laufende Modellsimulation kann darüber hinaus auch zur Dokumentation des Produktionsverlaufs sowie zur Schwachstellenanalyse der Produkteigenschaften und der Produktion verwendet werden. Durch Voraus-Simulation (Prädiktion) kann der Prozessverlauf z.B. bei anstehenden Typwechseln vorab untersucht und ggf. durch entsprechende Maßnahmen verbessert werden. Außerdem kann die Modellsimulation zur Ableitung von Prozessführungsstrategien konkreter Prozesse, Erstellen von Verfahrensvorschriften und somit zu einer Verbesserung der Strategien für Produktwechsel oder der Störungsbearbeitung eingesetzt werden.

Erhebliches Potenzial bietet auch der zunehmende Einsatz des Prozessmodells zum Anwendertraining. Der Stand der Prozessentwicklung und der hohe Automatisierungsgrad hat in vielen Anlagen dazu geführt, dass Abweichungen vom normalen Betriebszustand nur selten auftreten. Das An- und Abfahren sowie Last- und Produktwechsel gehören deshalb oft nicht mehr zum alltäglichen Erfahrungsschatz der Operateure. Unter diesem Gesichtspunkt kommt dem Einsatz des entwickelten Prozessmodells zur Unterstützung und Schulung der Operateure sowie zur Vorab-Untersuchung beabsichtigter Prozesseingriffe eine wachsende Bedeutung zu. Im Rahmen der Prozesssimulation können so Zustände betrachtet werden, die bei einem störungsfreien Betrieb nicht auftreten, die der Anlagenfahrer aber beherrschen muss, um im Notfall richtig zu reagieren.

Neben den genannten Vorteilen des entwickelten Verfahrens zur Verbesserung der Prozessführung im laufenden Betrieb besteht durch die oben genannten Einsatzmöglichkeiten ein zusätzlicher Anreiz zur Anwendung des Verfahrens und damit weiteres Potenzial, die einmal getätigten Investitionen nutzbringend einzusetzen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Marquardt, W.: Modellbildung als Grundlage der Prozesssimulation. In: Prozesssimulation (Hrsg.: H. Schuler), VCH, Weinheim, 1995, 3-34.
- [2] Gilles, E.D.: Systematische Entwicklung und Validierung reduzierter dynamischer Modelle zur Prozessführung. SFB 412-Teilprojekt 5, 2001.
- [3] Schuler, H.: Was behindert den praktischen Einsatz moderner regelungstechnischer Methoden in der Prozessindustrie. Automatisierungstechnische Praxis, 34(3), 1992, 116-123.
- [4] Schuler, H.: Aufwand/Nutzen-Analyse von gehobenen Prozessführungsstrategien in der Verfahrenstechnik. Automatisierungstechnische Praxis 36(6) 1994, 28-40.
- [5] Schuler, H., Allgöwer, F., Gilles, E.: Chemical process control. CPC IV. In: Chemical Process Control: Present status and future needs – The view from European industry (Hrsg.: Arkun, Y., Ray, W.), Cache 1991, 29-52.
- [6] Takatsu, T., Itoh, T., Araki, M.: Future needs for the control theory in industries - Report and topics of the control technology survey in Japanese industry. J. Proc. Cont. 8(5-6), 1998, 369-374.
- [7] Marquardt, W.: Modellbildung und Simulation verfahrenstechnischer Prozesse. Skriptum 3.3, LPT, RWTH Aachen, 2002.
- [8] Luenberger, D.G.: Observing the State of Linear Systems. IEEE Transactions on Military Electronics, 1964, 74-80.
- [9] Luenberger, D.G.: Observer for Multivariable Systems. IEEE Transactions on Automatic Control, 1966, 190-197.
- [10] Föllinger, O.: Regelungstechnik. Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1990.
- [11] Zeitz, M.: Nichtlineare Beobachter. rt 27, 1979, 241-272.
- [12] Zeitz, M.: Nichtlineare Beobachter für chemische Reaktoren. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 8, Nr. 27, VDI-Verlag, Düsseldorf 1977.
- [13] Böcker, J., Hartmann, I., Zwanzig, Ch.: Nichtlineare und adaptive Regelungssysteme. Springer-Verlag, Berlin 1986.
- [14] Baumann, W.T., Rugh, W.J.: Feedback Control of Nonlinear Systems by Extended Linearization. IEEE Transactions on Automatic Control, 31(1), 1986, 40-46.
- [15] Wang, G.-B., Peng, S.-S., Huang, H-P.: A sliding observer for nonlinear process control. Chemical Engineering Science, 52(5), 1997, 787-805.
- [16] Thau, F.E.: Observing the State of Nonlinear dynamic Systems. Int. J. Control,

- 30, 1973, 471-479.
- [17] Kou, S.R., Elliott, D.L., Tarn, T.J.: Exponential Observers for Nonlinear Dynamic Systems. *Information and Control*, 29, 1975, 204-216.
 - [18] Hartmann, W.: Über die globale Existenz nichtlinearer Beobachter zeitkontinuierlicher dynamischer Systeme. Dissertation, Techn. Univ. Berlin, 1996.
 - [19] Walcott, B.L., Corless, M. J., Zak, S.H.: Comparative study of nonlinear state observation techniques. *Int. J. Control*, 45(6), 1987, 2109-2132.
 - [20] Bestle, D., Zeitz, M.: Canonical Form Observer Design for Nonlinear Time Variable Systems. *Int. J. Control*, 38, 1983, 419-431.
 - [21] Krener, A.J., Isidori A.: Linearization by Output Injection and Nonlinear Observers. *System and Control Letters*, 3, 1995, 47-52.
 - [22] Krener, A.J., Respondek, W.: Nonlinear observers with linearizable error dynamics. *SIAM J. Control Optim.*, 23(2), 1985, 197-216.
 - [23] Xia, X., Gao, W.: Non-linear observer design by canonical forms. *Int. J. Control*, 47(4), 1988, 1081-1100.
 - [24] Keller, H. : Entwurf nichtlinearer Beobachter mittels Normalformen. *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 8 Nr. 124*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1986.
 - [25] Birk, J., Zeitz, M.: Extended Luenberger observer for non-linear systems. *Int. J. Control*, 47(6), 1988, 1823-1836.
 - [26] Deza, F., Bossanne, D., Busvelle, E., Gauthier, J.P., Rakotopara, D.: Exponential observers for nonlinear systems. *IEEE Tans. Autom. Control*, 38(3), 1993, 482-484.
 - [27] Lilge, T.: Zum Entwurf nichtlinearer zeitdiskreter Beobachter mittels Normalformen. *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 8, Nr. 752*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1999.
 - [28] Gauthier, J.P., Hammouri, Kupka: Observers for Nonlinear Systems. *IEEE, Proceedings of the 30th Conference on Decision and Control*, 1991, 1483-1489.
 - [29] Hou, M., Busawon, K., Saif, M.: Observer Design Based on Triangular Form Generated by Injective Map. *IEEE Trans. On Automatic Control*. 45(7), 2000, 1350-1355.
 - [30] Back, J., Seo, J.H.: Immersion Technique for Nonlinear Obsever Design. *Proc. ACC (5)*, 2002, 2645-2646.
 - [31] Varga, A., Moreno, J., Zeitz, M.: Reduced observability properties and nonlinear observer design. *GAMM 2002, Augsburg 25-28 März 2002*.
 - [32] Ciccarella, G., Dalla Mora, M., Germani, A.: A Luenberger-like Observer for Nonlinear Systems. *Int. J. Control*. 57(3), 1993, 537-556.
 - [33] Gauthier, J.P., Hammouri, H., Othman, A.: A Simple Observer for Nonlinear

- Systems. Application to Bioreactors. IEEE Trans. On Automatic Control, 37(6), 1992, 875-880.
- [34] Schönwandt, U.: Über die Beobachtung von Systemen mit analytischen Nichtlinearitäten. Dissertation, Technische Universität Berlin, 1970.
- [35] Zimmer, G.: Anwendung von Newtonverfahren zur Zustandsbeobachtung nichtlinearer Regelsysteme. Preprint Nr. 321 des FG Mathematik, TU Berlin, 1992.
- [36] Boldin, M.: Ein Beitrag zum Entwurf nichtlinearer Beobachter. Dissertation, Technische Universität Berlin, 1994.
- [37] Jadbabaie, A.: Robust, Non-Fragile Controller Synthesis Using Model-Based Fuzzy System: A Linear Matrix Inequality Approach. M.S. Thesis, EECE Department, University of New Mexico, Albuquerque, 1997.
- [38] Strobl, D., Lenz, U., Schröder, D.: Systematic Design of Stable Neural Observers for a Class of Nonlinear Systems. IEEE Conference on Control Application CCA'97, Hartford, CT, USA, Proceedings, 1997, 377-382.
- [39] Strobl, D.: Identifikation nichtlinearer mechatronischer Systeme mittels neuronaler Beobachter. Herbert Utz Verlag, München, 1999.
- [40] Straub, S., Schröder, D.: Neuronalbasierter Beobachterentwurf für eine breite Klasse nichtlinearer Systeme - Theorie und Praxis. In: VDI-Tagung Computational Intelligence, Berlin, 1998, VDI-Berichte Nr. 1381.
- [41] Schröder, D.: Intelligent Observer and Control Design for Nonlinear Systems. Springer-Verlag, Heidelberg, 2000.
- [42] Seidel, Harald: Nichtlineare Beobachter zur Schätzung von Zustandsgrößen der Längsbewegung eines Flugzeuges. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1980.
- [43] Schmidt, U.: Zustandsbeobachter für einen Brückenkran. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1978.
- [44] Eckelmann, W.: Erfahrungen mit einem Zustandsbeobachter für die Regelung von Destillationskolonnen. Regelungstechnische Praxis, 22(4), 1980, 120-126.
- [45] Madbouly, Esam E.: Instrumentenfehlererkennung in Kernkraftwerken mittels Luenberger-Beobachter. Dissertation, Universität Duisburg, 1983.
- [46] Neumann, R.: Beobachtergestützte dezentrale entkoppelnde Regelung von Robotern mit elastischen Gelenken. Fortschr.-Ber. VDI-Reihe 8, Nr. 529, VDI-Verlag, Düsseldorf 1996.
- [47] Hasenjäger, E., Köhne, M.: Modeling and Simulation of Nonlinear and adaptive Observers. Mathematics and Computer in Simulation XXV, 1983, 17-26.

- [48] Guo, L., Friedrich, R., Ding, X.: Parametrisierung linearer Beobachter und ihre Anwendung zum Beobachterentwurf. Automatisierungstechnik, 42, Oldenbourg Verlag, 1994.
- [49] Bachmann, R., vom Felde, M.: Beobachterverfahren zur Regelung und Überwachung chemischer Prozesse. Regelungs- und Simulationstechnik. Vorabdruck aus atp., 1990, 180-184.
- [50] Frank, P.M.: Diagnoseverfahren in der Automatisierungstechnik. Automatisierungstechnik 42(2), 1994, 47-64.
- [51] Gilles, E.D.: Modellgestützte Prozessleittechnik in der verfahrenstechnischen Produktion. Chem. Ing. Tech. 59(9), 1987, 715-726.
- [52] Wozny, G., Jeromin, L.: Dynamische Prozesssimulation in der industriellen Praxis. Chem.-Ing.-Techn. 63(4), 1991, 313-326.
- [53] Schuler, H.: Methoden der Prozessführung mit Simulationsmodellen. Automatisierungstechnische Praxis, 31(11), 1989, 519-523.
- [54] Schuler, H., Holl, P.: Erfolgreiche Anwendung gehobener Prozessführungsstrategien. Automatisierungstechnische Praxis, 40(2), 1998, 37-41.
- [55] Schuler, H.: Prozessführung – Prozessleittechnik – Prozessautomatisierung. Automatisierungstechnische Praxis, 37(10), 1995, 86-92.
- [56] Schuler, H.: Methoden der Prozessführung mit Simulationsmodellen. Automatisierungstechnische Praxis, 31(10), 1989, 44-54.
- [57] Kreitner, H., Schuler, H.: Simulation in der Prozessleittechnik. Chem. Ing. Tech. 60(8), 1988, 613-627.
- [58] Schuler, H., Schmidt, C.-H.: Modellgestütztes Messen in chemischen Reaktoren. Prozessautomatisierung (Nachdruck aus CIT 3/1991), 1991, 31-45.
- [59] Schuler, H.: Frühzeitige Erkennung gefährlicher Reaktionszustände in chemischen Reaktoren. Regelungstechnik 32(6), 1984, 190-200 und 32(7), 1984, 234-237.
- [60] Gilles, E.D., Retzbach, B.: Simulation und Regelung einer Extraktiv-Destillation; Verwendung eines Beobachters. 6. Aussprachetag des Namur-VDI/VDE-GMR-Ausschusses „Regelung und Steuerung in der chemischen Verfahrenstechnik“ in Frankfurt/Main, 1978.
- [61] Schuler, H.: Estimation of States in a Polymerization Reactor. IFAC PRP4 Automation, 1980, 369-376.
- [62] Papadopoulou, S.: Schätzung der Kettenlängenverteilung in Polymerisationsreaktoren. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 8, Nr. 158, VDI-Verlag, Düsseldorf 1988.
- [63] MacGregor, J.F., Kozub, D.J., Penlidis, A., Hamielec, A.E.: State Estimation

- for Polymerization Reactors. IFAC Contr. Of Distillation Columns and Chemical Reactors. 1986, 31-35.
- [64] Ellis, M.F., Taylor, T.W., Jensen, K.F.: Estimation of the Molecular Weight Distribution in Batch Polymerization. *AIChE J.*, 34(8), 1988, 1341-1353.
- [65] Kwon, Seong-Pil : Entwurf eines qualitätsorientierten Online-Prozessführungs-konzeptes für einen Polymerisationsreaktor. Dissertation, TU Berlin 2001.
- [66] Gagnon, L., MacGregor, J.F.: State Estimation for Continuous Emulsion Polymerization. *Canad. J. Chem. Eng.*, 69, 1991, 648.
- [67] Kozub, D.J., MacGregor, J.F.: State Estimation for Semi-Batch Polymerization Reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 47(5), 1992, 1047-1062.
- [68] Keii, T.: Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization, Kodansha, Tokyo, 1972.
- [69] Boor, J.: Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization. Academic Press. New York, 1979.
- [70] Böhm, L.L., Berthold, J., Franke, R., Strobel, W., Wolfmeier, U.: Ziegler Polymerization of Ethylene: Catalyst Design and Molecular Mass Distribution. Proceedings of the International In: Catalytic Polymerization of Olefins – Proceedings of the International Symposium on Future Aspects of Olefin Polymerization. Tokyo, 1986, 29-42.
- [71] Böhm, L.L.: Niederdruck-Polyethylen: Einfachere Verfahren durch hochaktive Katalysator-Systeme. *Chem.-Ing.-Tech.* 56(9), 1984, 674-684.
- [72] Böhm, L.L., Franke, L., Thum, G.: The Microreactor as a Model for the Description of the Ethylene Polymerization with Heterogeneous Catalyst. In: Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization. W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.), Springer Verlag, Berlin 1988, 391-404.
- [73] Böhm, L.L.: Zur Copolymerisation von Ethylen und α -Olefinen mit Ziegler-Katalysatoren. *Makromol. Chem.* 182, 1981, 3291-3310.
- [74] Böhm, L.L., Passing, H.: Berechnung der Molekulargewichtsverteilung für einen katalytischen Polymerisationsprozess. *Makromol. Chem.* 177, 1976, 1097-1110.
- [75] Böhm, L.L., Goebel, P., Schöneborn, P.R.: Detailed Engineering as a Basis of Modern Slurry Technology for PE-HD Production. *Makromol. Chem.* 174, 1990, 189-203.
- [76] Ray, W.H.: Modelling of Polymerization Phenomena. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90, 1986, 947-955.
- [77] McAuley, K.B., MacGregor, J.F., Hamielec, A.E.: A Kinetic Model for Industrial Gas-Phase Ethylene Copolymerization. *AIChE Journal*, 36(6), 1990,

- 837-850.
- [78] Xie, T., McAuley, K.B., Hsu, J.C.C., Bacon, D.W.: Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 1994, 449-479.
 - [79] McAuley, K.B., MacGregor, J.F.: Nonlinear Product Property Control in Industrial Gas-Phase Polyethylene Reactors. *AIChE Journal*, 39(5), 1993, 855.
 - [80] Böhm, L.L.: Catalysts, processes and products : essential elements of polyolefin technologies. *Dechema Monographs*, 131, 1995, 191-212.
 - [81] Kiparissides, C., Verros, G., MacGregor, J.F.: Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High-Pressure Ethylene Polymerization Reactors. *Macromol. Chem. Phys.*, C33(4), 1993, 437-527.
 - [82] Weickert, G.: Modellierung von Polymerisationsreaktoren. Springer-Verlag, Berlin, 1997.
 - [83] Shaffer, W.K.A., Ray, H.: Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis. XVIII. A Kinetic Explanation for Unusual Effects. *Journal of Applied Polymer Science*, 65, 1997, 1053-1080.
 - [84] Schaffner, J.: Zum Beobachterentwurf für nichtlineare Systeme mit mehreren Messgrößen. *Fortschr.-Ber. Reihe 8*, Nr. 620, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1997.
 - [85] Engel, R.: Zustandsbeobachter für nichtlineare Systeme. Shaker, Aachen 2002.
 - [86] Röbenack, K.: Beobachterentwurf für nichtlineare Zustandssysteme mit Hilfe des Automatischen Differenzierens. Shaker, Aachen 2003.
 - [87] Birk, J.: Rechnergestützte Analyse und Lösung nichtlinearer Beobachtungsaufgaben. *Fortschr.-Ber. Reihe 8*, Nr. 294, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.
 - [88] Pickhardt, R.: Modellgestützte prädiktive Regelverfahren und ihre praktische Anwendung. Shaker, Aachen 2002.
 - [89] Zimmer, G.: Zustandsbeobachtung nichtlinearer Systeme. Shaker, Aachen 1997.
 - [90] Schwarz, H.: Nichtlineare Regelungssysteme: Systemtheoretische Grundlagen. Oldenbourg Verlag, München, 1991.
 - [91] Isidori A.: Nonlinear Control Systems. Springer-Verlag, 3rd edition, Berlin Heidelberg New York, 1995.
 - [92] Zimmer, G.: Newton-Verfahren zur Zustandsapproximation nichtlinearer Systeme. In: Entwurf nichtlinearer Regelungen. S. Engell (Hrsg.), Oldenbourg, München, 1995, 332-351.

- [93] Svaricek, F., Wey, T.: Algebraische Analyse- und Synthesemethoden für nicht-lineare Systeme. In: Entwurf nichtlinearer Regelungen. S. Engell (Hrsg.), Oldenbourg, München, 1995, 352-379.
- [94] Schwarz, H.: Anwendung nichtlinearer Systemmodelle und Entwurfsverfahren bei hydrostatischen Antrieben. In: Entwurf nichtlinearer Regelungen. S. Engell (Hrsg.), Oldenbourg, München, 1995, 165-187.
- [95] Klatt, K.-U., Engell, S.: Testbeispiel Rührkesselreaktor mit Parallel- und Folgereaktion. In: Berichtband GMA-Aussprachetag Nichtlineare Regelung. VDI Berichte 1026, VDI Verlag, Düsseldorf, 1993, 101-108.
- [96] Schütt, E., Nietsch, T., Rogowski, A.: Prozessmodelle: Bilanzgleichungen in der Verfahrenstechnik und Energietechnik. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1990.
- [97] Böhm, L.L., Enderle, H.-F., Fleissner, M., Kloos, F.: Polyethylen, Polypropylen: Neue Perspektiven für Standardpolymere. Angew. Makromol. Chemie 244(4382), 1997, 93-120.
- [98] Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, E., Martin, H.: Angew. Chem. 67, 1955, 426, 541.
- [99] Böhm, L.L.: High Mileage Ziegler-Catalysts: Excellent Tools for Polyethylene Production. Macromol. Symp. 173, 2001, 53-63.
- [100] Böhm, L.L.: Reaction model for Ziegler-Natta polymerisation processes. Polymer, 19(5), 1978, 545-552.
- [101] Kucera, Miloslav, Compton, R.G.: Mechanism and kinetics of addition polymerizations. Comprehensive Chemical Kinetics, 31, 2nd edition. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1992.
- [102] Bohnet, M., Ullmann, F.: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6th edition. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999.
- [103] Schulz, G., Mehnert, K.: Kunststoffe 45, 1955, 410-414.
- [104] Mitteilung der Basell (<http://www.basell.com>, Polyolefin technologies, 2003)
- [105] High Density Polyethylene. Nexant Limited, 96/07-3, London, 1998.
- [106] Choi, K.Y., Ray, W.H.: Recent developments in transition metal catalysed olefin polymerisation – A survey. Polyethylene polymerisation. J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.-Phys., C25(1), 1985, 57-97.
- [107] Hutchinson, R.A., Chen, C.M., Ray, W.H.: Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis – X. Modeling of Particle Growth and Morphology. J. Appl. Polym. Sci. 44, 1992, 1389-1414.
- [108] Baerns, M., Falbe, J., Fetting, F., Hagen, J.: Chemische Reaktionstechnik. VCH, Weinheim, 1999.

- [109] Bingham, J., Dunn, I.J., Heinzle, E., Prenosil, J.E.: Chemical Engineering Dynamics. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2000.
- [110] Böhm, L.L.: Ethylene polymerization process with a highly active Ziegler-Natta catalyst : 1. Kinetics. *Polymer*, 19(5), 1978, 553-561.
- [111] Bird, B.R., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N.: Transport Phenomena. Department of Chemical Engineering. University of Wisconsin, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1990.
- [112] Hampe, M.: Thermische Verfahrenstechnik III. Skriptum, TVT, TU Darmstadt, SS 2001.
- [113] Luft, G.: Chemische Technologie II. Skriptum, Chemische Technologie, TU Darmstadt, SS 2002.
- [114] Nernst, W.: Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. *Z. Phys. Chem.* 47, 1904, 52-55.
- [115] Vauck, W.R.A., Müller, H.A.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 11. Aufl., Stuttgart, 2000.
- [116] Böhm, L.L., Berthold, J., Enderle, H.-F., Fleissner, M.: Polyethylene: Polymer with Future in Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Kaminsky, W. (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [117] Hermann, H.-F., Böhm, L.L.: Particle forming process in slurry polymerization of ethylene with homogeneous catalysts. *Polymer Communications*, 32(2), 1991, 58-61.
- [118] Böhm, L.L., Bilda, D., Breuers, W., H.F., Enderle, R., Lecht: The Micorreactor Model-Guideline for PE-HD Process and Product Development. In: Ziegler Catalysts, Recent Scientific Innovations and Technological Improvements, Fink, G. (Eds.), Müllhaupt, R, Brintzinger, Springer, Berlin, 1995, 387.
- [119] Böhm, L.L.: Catalysts, processes and products: essential elements of polyolefin technologies. *Dechema Monographs* 131, VCH, 1995, 191.
- [120] Cossee, P.: *Journal of Catal.* 3, 1964, 80-88.
- [121] Arlman, E.J.: *Journal of Catal.* 3, 1964, 89-98.
- [122] Arlman, E.J., Cossee, P.: *Journal of Catal.* 3, 1964, 99-104.
- [123] Elias, Hans-Georg: Makromoleküle. Band 1, 6. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999.
- [124] Mayo, F.R., Lewis, F.M.: *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1944, 1594.
- [125] Böhm, L.L.: Untersuchungen der Ziegler-Polymerisation von Ethylen mit hochaktiven Katalysator-Systemen. *Habil.-Schr., Techn. Hochsch. Aachen*, 1988.
- [126] Böhm, L.L.: Homo- and Copolymerization with a Highly Active Ziegler-Natta

- Catalyst. Journal of Applied Polymer Science, 29, 1984, 279-289.
- [127] Böhm, L.L.: Ethylene polymerization process with a highly active Ziegler-Natta catalyst: 2. Molecular weight regulation. Polymer 19(5), 1978, 562-566.
- [128] Emig, P.: Reaktionstechnik. Skriptum, LTC, Universität Erlangen-Nürnberg, 2001.
- [129] Unbehauen, H.: Regelungstechnik I-III. Vieweg Verlag, Braunschweig 1994.
- [130] Schmidt, G.: Grundlagen der Regelungstechnik. Springer Verlag, Berlin 1994.
- [131] Chien, K.L., Hrones, J.A., Reswick, J.B.: On the Automatic Control of Generalized Passive Systems. Trans. Of the ASME 74, 1952, 175-185.
- [132] Ziegler, J.G., Nichols, N.B.: Optimal Settings for Automatic Controllers. Trans of the ASME 64, 1942. Nachdruck: in Tech- The Int. J. for Meas. And Control 42(6), 1995, 94-100.
- [133] Brehm, A.: Stofftransport und Makrokinetik. Skriptum zum Praktikum „Makrokinetik“, Technische Chemie, Universität Oldenburg, 2001.
- [134] Lutz, H.: Taschenbuch der Regelungstechnik. 2. Aufl., Thun, Frankfurt am Main, 1998.
- [135] Aspen Technology Inc.: SPEEDUP™ User Manual 1, 4th edition for SPEEDUP™ Release 5.4, Cambridge, 1996.
- [136] Kim, Y.K., Oh, C.K., Choi, K.Y.: Modeling of the Slurry Polymerization Process of Ethylene with Ziegler-Natta Catalyst. Dechema Monographs 137, Wiley-VCH, 2001, 353-359.
- [137] Che, G., Köhne, M.: Entwurf nichtlinearer Zustandsregler und –beobachter für das Testbeispiel Rührkesselreaktor. In: Berichtband GMA-Aussprachetag Nichtlineare Regelung. VDI Berichte 1026, VDI Verlag, Düsseldorf, 1993, 235-249.
- [138] Schaffner, J.: Dezentraler Entwurf nichtlinearer Beobachter. Automatisierungstechnik 46(1), 1998, 32-39.
- [139] Weast, R. C.: CRC Handbook of Chemistry and Physics. 68th ed., CRT Press, Boca Raton, FL, 1987.
- [140] Thomas, W., Zander, M., Quietzsch, G., Hartmann, H.: Dichte des Ethylens für Temperaturen von –30°C bis 80°C bei Drücken bis zu 100 bar. Zweite erweiterte Auflage. Hoechst AG, Frankfurt (M)-Höchst, 1976.
- [141] Schmidt, A.: Messung des Sättigungsdampfdrucks über Flüssigkeiten. Angew. Physik, 558, Bericht vom 29.07.1975.
- [142] Böhm, L.: Bestimmung der Löslichkeit von Ethylen in Exxol und Esso-Hexan. F+E GB-H, PE, Höchst, 11.02.1985.

-
- [143] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, IV. Band, 4. Teil, Bandteil c1: Absorption in Flüssigkeiten von niedrigem Dampfdruck. Bearbeitet von H. Kruis, Herausgegeben von H. Hansen, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1976.
- [144] Böhm, L.: Dichte von Ezzo-Hexan als Funktion der Temperatur. 17.05.87. Verwendete Literatur: Dr. Interthal, Temperaturabhängigkeit der Viskosität und Dichte von Ezzo-Hexan im Bereich 10-90°C. Angew. Physik, Bericht vom 06.11.1975.
- [145] Stoffdatenbank der Hoechst AG. Die Daten wurden nicht publiziert, da das Dispergiermittel ein Stoffgemisch ist.

A Anhang

A-1 Berücksichtigung des Realgasgesetzes

Aus dem idealen Gasgesetz

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{A-1})$$

folgt für das spezifische Volumen v [m³/kmol]

$$P \cdot v = n \cdot R \cdot T \quad (\text{A-2})$$

Bei realen Gasen gilt diese Abhängigkeit nicht mehr. Vielmehr ist sie durch die Van-der-Waals-Gleichung

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = R \cdot T \quad (\text{A-3})$$

zu ersetzen. Der Koeffizient a ist ein Maß für die durch Anziehungskraft zwischen den Molekülen erzeugte Dichteerhöhung, die zu einer Verringerung des Drucks bei gleichem spezifischen Volumen führt. Der Koeffizient b beschreibt die Wirkung der räumlichen Ausdehnung der einzelnen Gasmoleküle, die zu einer Vergrößerung des spezifischen Volumens v führen.

Bei bekanntem Druck und Temperatur liefert (A-3) eine kubische Gleichung für das sich einstellende spezifische Volumen

$$P \cdot v^3 - (P \cdot b + R \cdot T) \cdot v^2 + a \cdot v - a \cdot b = 0 \quad (\text{A-4})$$

Die aufwändige Lösung dieser Gleichung kann vereinfacht werden, da der Term $a \cdot b$ für alle hier untersuchten Gase und Drücke so klein ist, dass er vernachlässigt werden kann und daher nur die quadratische Gleichung

$$P \cdot v^2 - (P \cdot b + R \cdot T) \cdot v + a = 0 \quad (\text{A-5})$$

gelöst werden muss. Sie liefert die Lösung

$$v = \frac{(P \cdot b + R \cdot T + \sqrt{(P \cdot b + R \cdot T)^2 - 4 \cdot a \cdot P})}{2 \cdot P} \quad (\text{A-6})$$

Die so bestimmten spezifischen Volumina werden in Tabelle 3 mit den mit dem idealen Gasgesetz bestimmten spezifischen Volumina verglichen. Für 1-Buten und

Dispergiermittel ist hier keine Untersuchung nötig, da deren Partialdrücke sehr klein sind, so dass das ideale Gasgesetz gilt.

<i>Stoff i</i>	a $\left[\frac{(m^3)^2 \cdot bar}{kmol} \right]$	b $\left[\frac{m^3}{kmol} \right]$	P_i [bar]	v_{real} $\left[\frac{m^3}{kmol} \right]$	v_{ideal} $\left[\frac{m^3}{kmol} \right]$
1	4,3846	0,05714	3,8	7,59315	7,685925
3	0,2397	0,02661	2,4	12,1956	12,169381
4	1,3631	0,03913	0,4	73,0557	73,016289

Tabelle 3: Spezifische Volumina nach dem idealen Gasgesetz und mit der Van-der-Waals-Gleichung nach (A-6) ; (Parameter a und b aus [Weast,139] , $T=83^\circ\text{C}$)

Man erkennt, dass sich nur beim Ethylen ein merklicher Fehler ergibt, wenn vereinfachend das ideale Gasgesetz verwendet wird. Speziell für Ethylen gibt es eine umfangreiche Datensammlung für die Dichte [Thomas,140]. Darin werden Formeln für die Berechnung des Realgasfaktors in Abhängigkeit von Temperatur und Druck angegeben. Mit diesen Gleichungen erhält man die Tabelle 4

P_i [bar]	Z [1]	Abweichung vom idealen Gasgesetz in [%]
1	0,99642	0,359
2	0,99346	0,658
3	0,99048	0,961
3,8	0,98808	1,207
4	0,98748	1,268
5	0,98446	1,579

Tabelle 4: Realgasfaktoren für Ethylen bei $T=83^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Druck

Man erkennt, dass der Unterschied zum Verhalten des idealen Gases bei steigendem Druck erwartungsgemäß zunimmt. Ist der Druck bekannt, kann man den Realgasfaktor für Ethylen bestimmen. Weil dieser Faktor jedoch andererseits zur Druckberechnung benötigt wird (4-45), ergibt sich hier ein Problem, das nur iterativ gelöst werden kann. Bei den gegebenen Bedingungen (Druckschwankungen) lohnt sich der damit verbundene Rechenaufwand nicht. Es ist daher sinnvoll, den Realgasfaktor zu verwenden, der für den mittleren Druck gilt. Deshalb wird für die Simulation der Wert für $P_i=3,8$ bar verwendet (Tabelle 4).

A-2 Sättigungsdampfdruck des Dispergiermittels

Für das **Dispergiermittel** Hexan ergibt [Schmidt,141] im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C folgende Formel für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks:

$$\log(p) = 3.7154 - \frac{1017.5}{207.8 + T} \quad (\text{A-7})$$

mit

p Dampfdruck von Hexan in [bar]
 T Temperatur in [°C]

Damit ergibt sich in Tabelle 5 dargestellte Dampfdruck des Dispergiermittels in Abhängigkeit der Temperatur:

T [°C]	p [Pa]
0	$0,0659 \cdot 10^5$
10	$0,1106 \cdot 10^5$
20	$0,1773 \cdot 10^5$
30	$0,2733 \cdot 10^5$
40	$0,4067 \cdot 10^5$
50	$0,5869 \cdot 10^5$
60	$0,8240 \cdot 10^5$
70	$1,129 \cdot 10^5$
80	$1,513 \cdot 10^5$
90	$1,989 \cdot 10^5$
100	$2,569 \cdot 10^5$

Tabelle 5: Dampfdruck des Dispergiermittels in Abhängigkeit der Temperatur

Der Verlauf des Sättigungsdampfdrucks des Dispergiermittels ist in Abb. A-1 dargestellt.

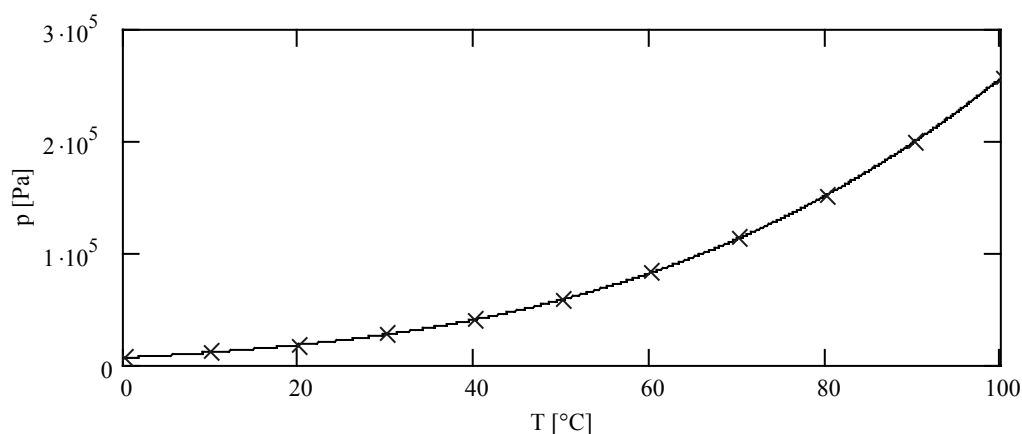


Abb. A-1: Dampfdruck des Dispergiermittels in Abhängigkeit der Temperatur

A-3 Löslichkeiten der Stoffe im Dispergiermittel

A-3.1 Löslichkeit von Ethylen im Dispergiermittel

[Böhm,142] enthält die Löslichkeitskoeffizienten λ_i , aus denen mit Gleichung (A-8) die Henry-Koeffizienten H_i gewonnen werden können (Tabelle 6).

$$H_i = \frac{1.0197}{\lambda_i \cdot M_{Hexan}} + p_i \quad (\text{A-8})$$

mit p_i Partialdruck von Ethylen in [bar]
 λ_i Löslichkeitskoeffizient in [mol/(kg·bar)]
 M_5 Molmasse des Dispergiermittels in [g/mol]

T [°C]	λ_i [mol/(kg·bar)]	H_i [Pa]
0	-	-
10	-	-
20	0,290	$41,80 \cdot 10^5$
30	0,248	$48,71 \cdot 10^5$
40	0,212	$56,81 \cdot 10^5$
50	0,186	$64,62 \cdot 10^5$
60	0,163	$73,59 \cdot 10^5$
70	0,144	$83,17 \cdot 10^5$
80	0,128	$93,44 \cdot 10^5$
90	0,116	$103,0 \cdot 10^5$
100	0,1045	$114,2 \cdot 10^5$

Tabelle 6: Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit von Ethylen im Dispergiermittel

Aus den Daten in Tabelle 6 erhält man durch polynominale Regression die folgende Abhängigkeit der Henry-Koeffizienten von der Temperatur

$$H_1 = H_{-1} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (\text{A-9})$$

mit

H_1 Henry-Koeffizient für die Löslichkeit von Ethylen im Dispergiermittel in [Pa]

T Temperatur in [°C]

a, b, c siehe Tabelle 10

Abb. A-2 enthält die grafische Darstellung der Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit von Ethylen im Dispergiermittel.

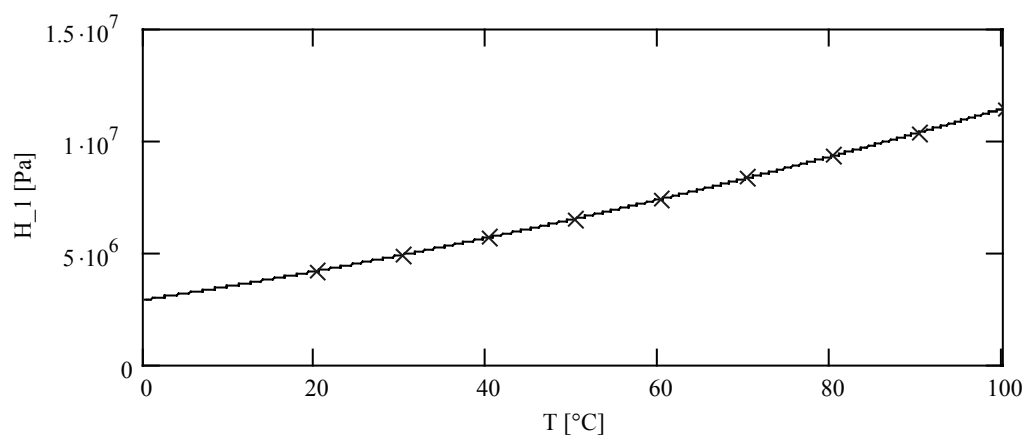


Abb. A-2: Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit von Ethylen im Dispergiermittel

A-3.2 Löslichkeit von 1-Buten im Dispergiermittel

Für die Löslichkeit von 1-Buten im Dispergiermittel wurden die Daten aus [Böhm, 142] verwendet (Tabelle 7).

T [°C]	H_2 [Pa]
0	-
10	$2,28 \cdot 10^5$
20	$2,91 \cdot 10^5$
30	$3,68 \cdot 10^5$
40	$4,60 \cdot 10^5$

50	$5,70 \cdot 10^5$
60	$6,90 \cdot 10^5$
70	$8,10 \cdot 10^5$
80	$9,80 \cdot 10^5$
90	-
100	-

Tabelle 7: Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit von 1-Buten im Dispergiermittel

Hieraus ergibt sich durch polynomiale Regression für die Henry-Koeffizienten folgende Funktion:

$$H_2 = H_{-2} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (\text{A-10})$$

mit

H_2	Henry-Koeffizient für die Löslichkeit von 1-Buten im Dispergiermittel in [Pa]
T	Temperatur in [°C]
a, b, c, d	siehe Tabelle 10

Damit ergibt sich für die Löslichkeit von 1-Buten im Dispergiermittel der in Abb. A-3 dargestellte Verlauf der Henry-Koeffizienten.

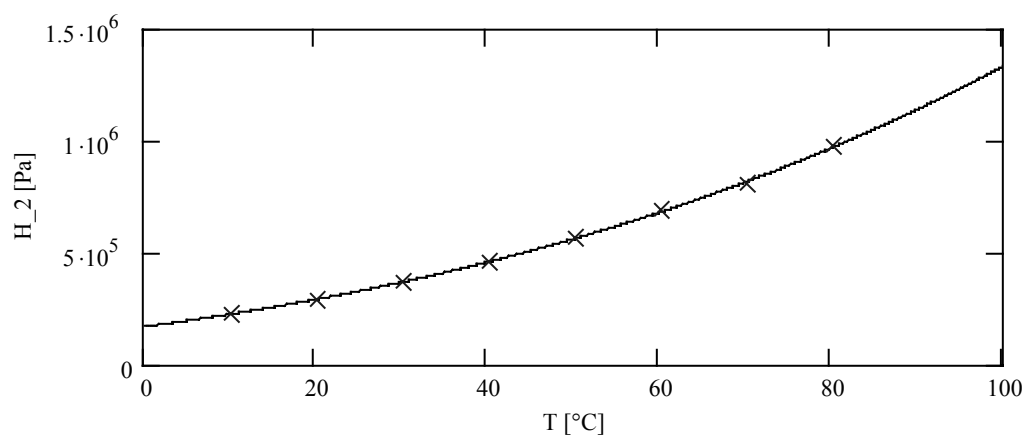


Abb. A-3: Verlauf der Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit von 1-Buten im Dispergiermittel

A-3.3 Löslichkeit von Wasserstoff im Dispergiermittel

Für die Löslichkeit von Wasserstoff im Dispergiermittel wurden Daten aus [Landolt-Börnstein,143] verwendet (Tabelle 8).

$T [^{\circ}\text{C}]$	$H_3 [\text{Mpa}]$
0	131,4
10	128,9
20	125,1
30	120,0
40	116,7
50	111,7
60	108,0
70	102,9
80	99,4
90	93,3
100	90,4

Tabelle 8: Henry-Koeffizient für die Löslichkeit von Wasserstoff im Dispergiermittel

Aus den Daten in Tabelle 8 erhält man durch polynomiale Regression die folgende Abhängigkeit der Henry-Koeffizienten

$$H_3 = H_{-3} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (\text{A-11})$$

mit

H_3	Henry-Koeffizient für die Löslichkeit von Wasserstoff im Dispergiermittel in [Pa]
T	Temperatur in [$^{\circ}\text{C}$]
a, b, c, d	siehe Tabelle 10

Abb. A-4 zeigt das Ergebnis der Regression.

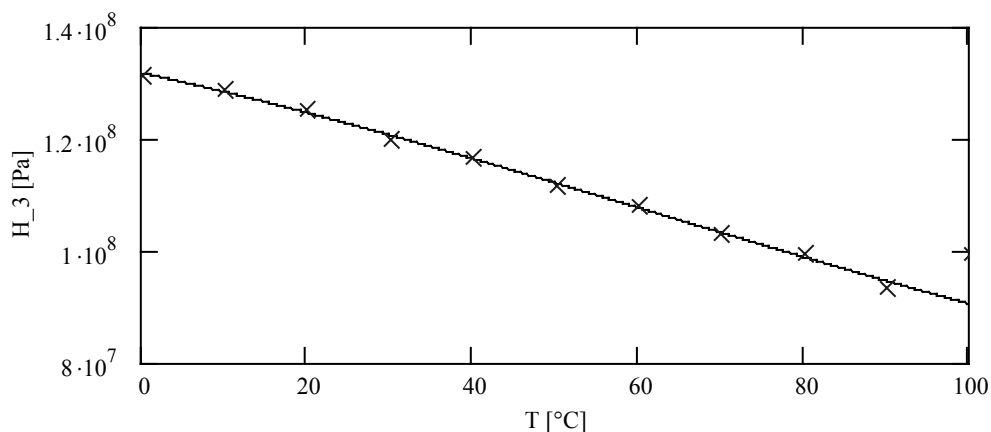


Abb. A-4: Verlauf der Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit von Wasserstoff im Dispergiermittel

A-3.4 Löslichkeit von Stickstoff im Dispergiermittel

Bei der Löslichkeit von Stickstoff im Dispergiermittel wurden ebenfalls Daten aus [Landolt-Börnstein,143] verwendet.

$T [^{\circ}\text{C}]$	$H_4 [\text{MPa}]$
0	-
10	-
20	74,83
30	73,99
40	72,75
50	71,94
60	69,45
70	68,01
80	65,45
90	63,84
100	61,73

Tabelle 9: Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit von Stickstoff im Dispergiermittel

Aus den Daten in Tabelle 9 erhält man durch polynomiale Regression die folgende Abhängigkeit der Henry-Koeffizienten

$$H_4 = H_{-4} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (\text{A-12})$$

mit

- H_4 Henry-Koeffizient für die Löslichkeit von Stickstoff im Dispergiermittel in [Pa]
 T Temperatur in [°C]
 a, b, c siehe Tabelle 10

Damit ergibt sich der in Abb. A-5 dargestellte Verlauf der Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit von Stickstoff im Dispergiermittel über der Temperatur.

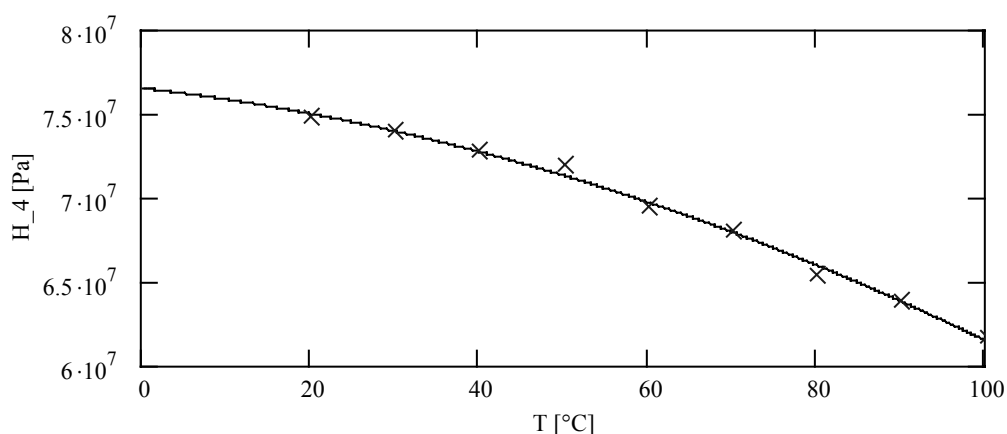


Abb. A-5: Verlauf der Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit von Stickstoff im Dispergiermittel

Die Henry-Koeffizienten für die Löslichkeiten der Stoffe im Dispergiermittel sind im Simulationsmodell in folgender Form abgelegt:

$$H_i = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad [\text{Pa}] \quad (\text{A-13})$$

Stoffkomponente	Index i	a [Pa]	b [Pa/°C]	c [Pa/°C ²]	d [Pa/°C ³]
Ethylen	1	$28,9 \cdot 10^5$	$0,588 \cdot 10^5$	$0,267 \cdot 10^3$	-
1-Buten	2	$1,7 \cdot 10^5$	$0,514 \cdot 10^4$	$0,433 \cdot 10^2$	0,216
Wasserstoff	3	$1317,7 \cdot 10^5$	$-3,192 \cdot 10^5$	$-0,2021 \cdot 10^4$	$0,109 \cdot 10^2$
Stickstoff	4	$765,2 \cdot 10^5$	$0,576 \cdot 10^4$	$-0,928 \cdot 10^3$	-

Tabelle 10: Parameter zur Berechnung der Henry-Koeffizienten

A-4 Dichten im Gasraum

Für die Volumenaufteilung im Reaktor sind die Dichten der bei der Polymerisation auftretenden Stoffe zu bestimmen. Dabei ist auch der Stoffaustausch zwischen Gas- und Flüssigphase zu berücksichtigen. Im Gasraum sind nicht nur die Gase Ethylen, Wasserstoff und Stickstoff, sondern auch 1-Buten und Dispergiermitteldampf vorhanden. Ebenso lösen sich die Gase im Dispergiermittel und nehmen dabei ein bestimmtes Volumen ein.

Die Berechnung der Dichten im Gasraum erfolgt mit Hilfe des realen Gasgesetzes aus dem Teildruck des jeweiligen Stoffes.

$$\rho_i = \frac{n_i}{V_{Gas} \cdot \frac{p_i}{p}} \cdot M_i = RHO_i \quad (A-14)$$

mit

ρ_i	Dichte des Stoffs i in [kg/m ³]
n_i	Stoffmenge des Stoffs i in [kmol]
V_{Gas}	Gasvolumen des Reaktors in [m ³]
p_i	Partialdruck des Stoffs i in [bar]
p	Gesamtdruck im Reaktor in [bar]
M_i	Molmasse des Stoffs i in [kg/kmol]

A-5 Dichten der Flüssigkeiten

Für die Dichte des Dispergiermittels wurde für den Bereich von 0 bis 100 °C die in [Böhm,144] angegebene Funktion

$$\rho_{5,L} = RHO_5 = 687 - 0.884 \cdot T \quad (A-15)$$

mit

$\rho_{5,L}$	Dichte des flüssigen Dispergiermittels in [kg/m ³]
T	Temperatur in [°C]

verwendet. Damit ergibt sich der in Abb. A-6 dargestellte Verlauf.

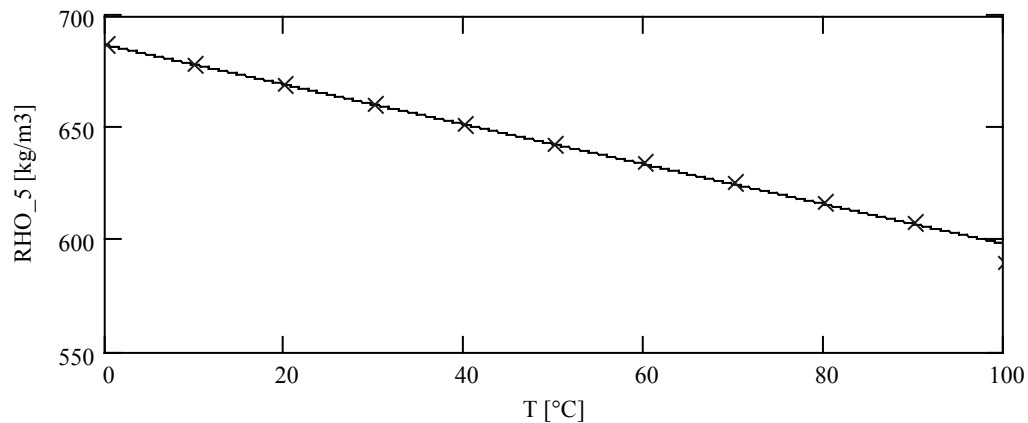


Abb. A-6: Dichte (RHO_5) des flüssigen Dispergiermittels

Bei den im Dispergiermittel gelösten Gasen wird angenommen, dass sie im gelösten Zustand dasselbe Volumen einnehmen, das sie als verflüssigte Gase bei gleicher Temperatur, aber entsprechend hohem Druck benötigen würden. Ferner werden die verflüssigten Gase als inkompressibel angesehen, so dass die für eine Temperatur angegebene Dichte für alle Drücke verwendet werden kann. Diese Annahmen treffen sicherlich nicht exakt zu, jedoch ist anzunehmen, dass sich der dabei entstehende Fehler wegen des geringen Anteils der gelösten Gase an der Flüssigkeit nur in geringem Umfang auswirkt (Tabelle 11).

Stoff	Massenanteil [%]
Ethylen	0.82
1-Buten	0.89
Wasserstoff	0.003
Stickstoff	0.015
Dispergiermittel	98.27

Tabelle 11: Massenanteile der Stoffkomponenten in der Flüssigphase im Reaktor

Für die Dichte von flüssigem Ethylen enthält [Stoffdatenbank,145] folgende Daten (Tabelle 12):

T [°C]	RHO_1 [kg/m³]	Lösungsdruck [bar]
20	332,26	60,655
40	299,19	85,568
60	270,47	115,62
80	247,17	150,80
100	230,38	190,94

Tabelle 12: Dichte und Lösungsdruck von flüssigem Ethylen

Aus den Daten in Tabelle 12 erhält man durch polynominale Regression die folgende Formel:

$$\rho_{1,L} = RHO_1 = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (\text{A-16})$$

mit

$\rho_{1,L}$ Dichte von flüssigem Ethylen in $[\text{kg/m}^3]$
 T Temperatur in $[\text{°C}]$
 a, b, c, d siehe Tabelle 14

Abb. A-7 zeigt die Dichte von flüssigem Ethylen.

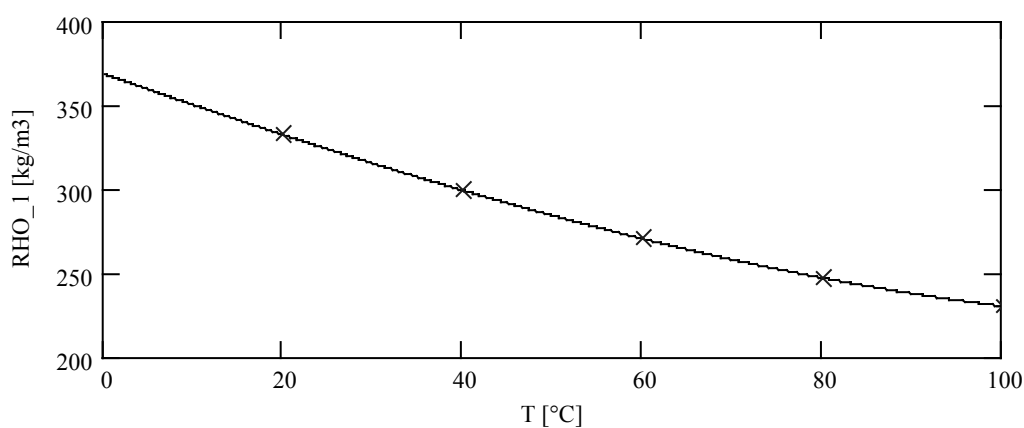


Abb. A-7: Dichte (RHO_1) von flüssigem Ethylen

Für die Dichte von flüssigem 1-Buten liefert der Hoechster Stoffdatenspeicher [145] folgende Daten:

T [°C]	RHO_2 [kg/m³]	Lösungsdruck [bar]
20	593,70	2,5526
30	581,06	3,4630
40	568,91	4,5974
50	556,88	5,9860
60	544,48	7,6586
70	531,07	9,6449
80	515,85	11,973
90	497,91	14,671
100	476,16	17,764

Tabelle 13: Dichte und Lösungsdruck von flüssigem 1-Buten

Daraus ergibt sich durch polynominale Regression folgende Formel:

$$\rho_{2,L} = RHO_2 = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (A-17)$$

mit

$\rho_{2,L}$	Dichte von flüssigem 1-Buten in [kg/m ³]
T	Temperatur in [°C]
a, b, c, d	siehe Tabelle 14

In Abb. A-8 ist die Dichte von flüssigem 1-Buten dargestellt.

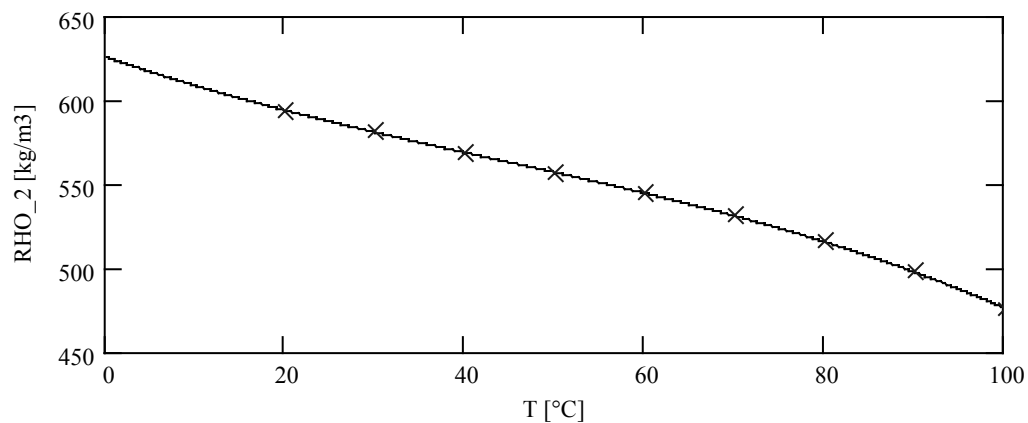


Abb. A-8: Dichte (RHO_2) von flüssigem 1-Buten

In der Tabelle 11 erkennt man, dass die Massen von gelöstem Wasserstoff und Stickstoff verschwindend gering sind. Auch hier wird hier der Wert des Hoechst Stoffdatenspeichers [145] verwendet. Damit ergibt sich für die Dichte von flüssigem Wasserstoff (Abb. A-9)

$$\rho_{3,L} = RHO_3 = 31,02 \quad [kg / m^3] \quad (A-18)$$

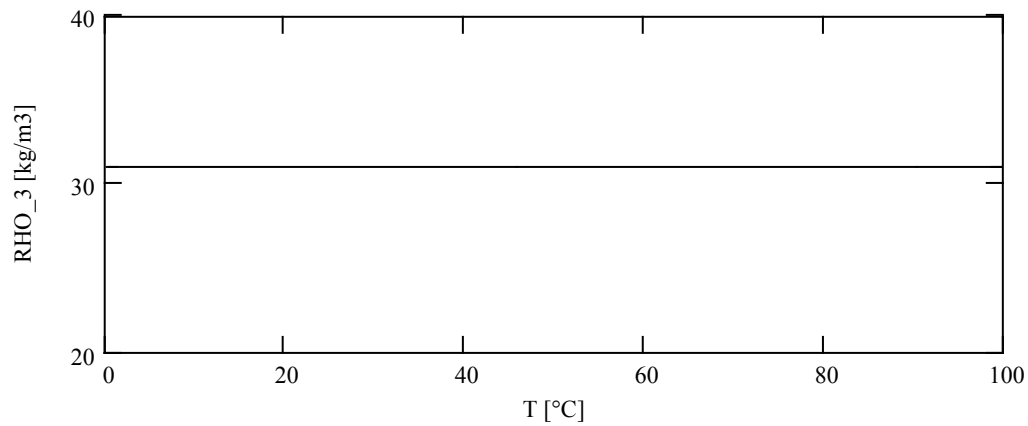


Abb. A-9: Dichte (RHO_3) von flüssigem Wasserstoff

und für die Dichte von flüssigem Stickstoff (Abb. A-10):

$$\rho_{4,L} = RHO_4 = 311,0 \quad [kg / m^3] \quad (A-19)$$

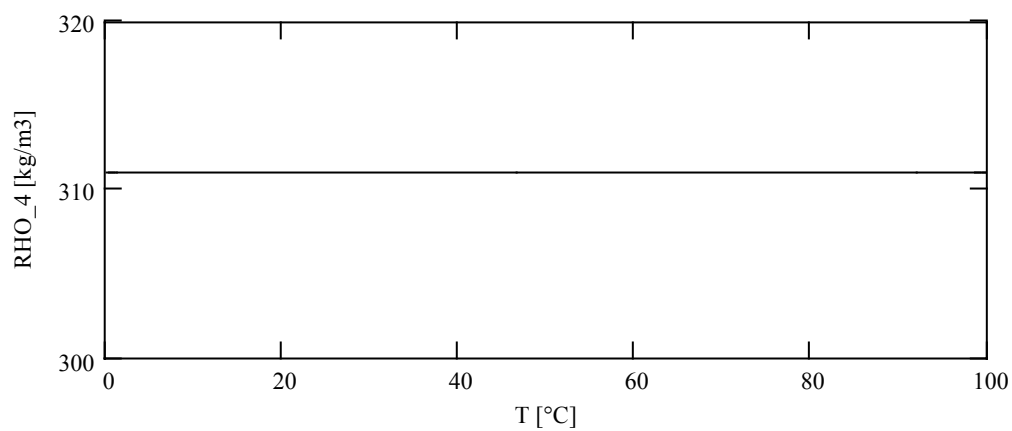


Abb. A-10: Dichte (RHO_4) von flüssigem Stickstoff

Für die Dichten der Flüssigkeiten wurde folgende Formel verwendet:

$$\rho_{i,L} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad [kg / m^3] \quad (A-20)$$

Stoffkomponente	Index i	a [kg/m ³]	b [kg/(m ³ ·°C)]	c [kg/(m ³ ·°C ²)]	d [kg/(m ³ ·°C ³)]
Ethylen	1	368,6	-1,88	$0,272 \cdot 10^{-2}$	$0,225 \cdot 10^{-4}$
1-Buten	2	625,7	-1,853	$0,155 \cdot 10^{-1}$	$-0,119 \cdot 10^{-3}$
Wasserstoff	3	31,02	-	-	-
Stickstoff	4	311	-	-	-
Dispergiermittel	5	687	-0,884	-	-

Tabelle 14: Parameter zur Berechnung der Dichten der Flüssigkeiten

A-6 Realgasfaktoren

In der Stoffthermodynamik wird für reale Gase, die hier betrachtet werden, der so genannte Realgasfaktor verwendet. Er beschreibt die Abweichung des Verhaltens des betrachteten Gases von der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases. Für ideale Gase ist er gleich eins, weicht aber für reale Gase hiervon ab. Die Realgasfaktoren Z_i hängen von dem Partialdruck des jeweiligen Gases, der Temperatur sowie den Eigenschaften des jeweiligen Stoffes ab. Wegen der Abhängigkeit vom Druck kann Gleichung (4-45) nur auf iterativem Weg exakt gelöst werden. Für 1-Buten, Wasserstoff, Stickstoff und Dispergiermittel wurde $Z=1$ gesetzt. Bei dem im untersuchten Betriebspunkt auftretenden Partialdruck von Ethylen von 4,0 bar und einer Temperatur von 83 °C kann $Z_l = 0,988$ gesetzt werden. Die Abhängigkeit dieses Wertes vom Druck kann vernachlässigt werden, sofern sich der Betriebspunkt nicht extrem verschiebt. Zur Beschreibung des Zustandsverhaltens der realen Gase werden die in Tabelle 15 dargestellten Realgasfaktoren verwendet.

Index i	Stoff	Z_i [1]
1	Ethylen	0,988
2	1-Buten	1
3	Wasserstoff	1
4	Stickstoff	1
5	Dispergiermittel	1

Tabelle 15: Realgasfaktoren der beteiligten Stoffe

A-7 Molmassen

Für die Masse eines Mols der vorliegenden Stoffe werden folgende spezifischen Größen aus [Stoffdatenspeicher,145] verwendet (Tabelle 16).

Index i	Stoff	M_i [g/mol]
1	Ethylen	28,02
2	1-Buten	56,11
3	Wasserstoff	2,02
4	Stickstoff	28,01
5	Dispergiermittel	86,17

Tabelle 16: Molmassen der einzelnen Stoffe

A-8 Stoffübergangsparmeter

Da der überwiegende Teil des Stoffübergangs von der Gas- zur Flüssigphase durch Ethylen bestimmt wird, ist der Stoffübergangskoeffizienten für Ethylen $(k_L a)_I$ erforderlich. In der vorliegenden Arbeit werden die in Tabelle 17 dargestellten, der der Literatur [Böhm,71;75] entnommene Wert verwendet.

Index i	Stoff	$k_L \cdot a$ [h ⁻¹]
1	Ethylen	90
2	1-Buten	≤ 90
3	Wasserstoff	≥ 90
4	Stickstoff	90
5	Dispergiermittel	$\leq \infty$

Tabelle 17: Stoffübergangskoeffizienten

A-9 Kinetische Konstanten

Die kinetischen Konstanten der Copolymerisation von Ethylen mit 1-Buten sowie der Copolymerisationsparameter wurden der Literatur [Böhm,73] entnommen und in Tabelle 18 zusammengefasst.

r_1	k_{11} [kmol·m ⁻³ s ⁻¹]	k_{12} [kmol·m ⁻³ s ⁻¹]	k_{21} [kmol·m ⁻³ s ⁻¹]	k_{22} [kmol·m ⁻³ s ⁻¹]	A	B
67	104	1,6	13	1,3	0,0061 6	0,0047

Tabelle 18: Kinetische Konstanten der Ethylen/1-Buten Copolymerisation

A-10 Katalysatoraktivität

Die Katalysatoreffektivität hängt nach Gleichung (4-67) von den vier Einflussfaktoren 1-Buten, Wasserstoff, Aluminium-Titanverhältnis und der Temperatur ab. Die Einflussgrößen wurden experimentell ermittelt [Böhm,73,126].

Die Katalysatoraktivität steigt mit wachsendem 1-Butenanteil an (Tabelle 19). Dabei wurde in den Versuchen ein wurzelförmiger Einfluss des 1-Butens beobachtet.

x_2/x_1	f_2
0,1562	1,203
0,2843	1,309
0,4421	1,427
0,6136	1,513

Tabelle 19: Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von 1-Buten

Durch Regression ergibt sich für den Einfluss des 1-Butens f_2 auf die Katalysatoraktivität folgende Abhängigkeit:

$$f_2 = a + b \cdot \frac{x_2}{x_1} + c \cdot \sqrt{\frac{x_2}{x_1}} \quad (\text{A-21})$$

Mit den Parametern: $a=1$, $b=0,1767$, $c=0,4924$

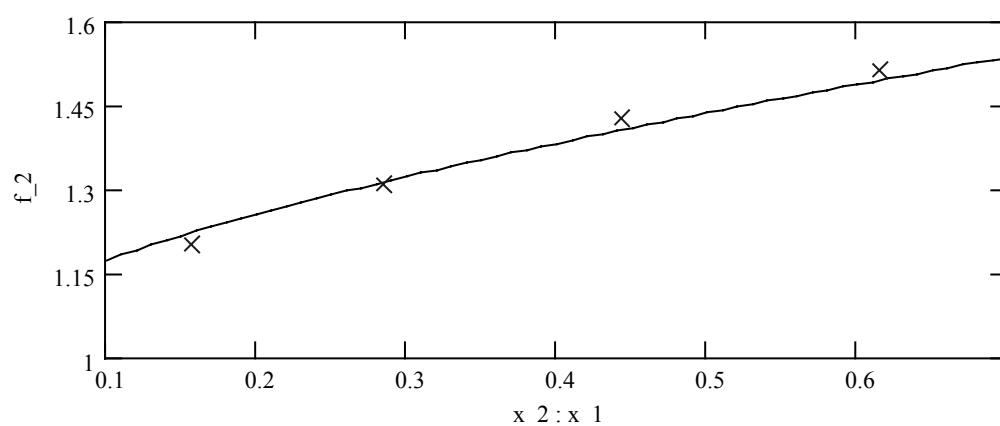


Abb. A-11: Einfluss des 1-Butens auf die Katalysatoraktivität

Für den Einfluss des Wasserstoffs f_3 auf die Katalysatoraktivität konnte ebenfalls kein linearer Verlauf beobachtet werden, sondern eine Funktion vom Typ x^{-1} (Tabelle 20).

x_3/x_1 [mol/mol]	f_3
0,02137	0,7683
0,04078	0,6261
0,06359	0,5095

Tabelle 20: Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von Wasserstoff

Ein sinnvoller Ansatz lautet daher

$$f_3 = \frac{1}{1 + a \cdot \frac{x_3}{x_1}} \quad (\text{A-22})$$

mit dem Parameter $a=14,33$. Damit ergibt sich folgender Verlauf:

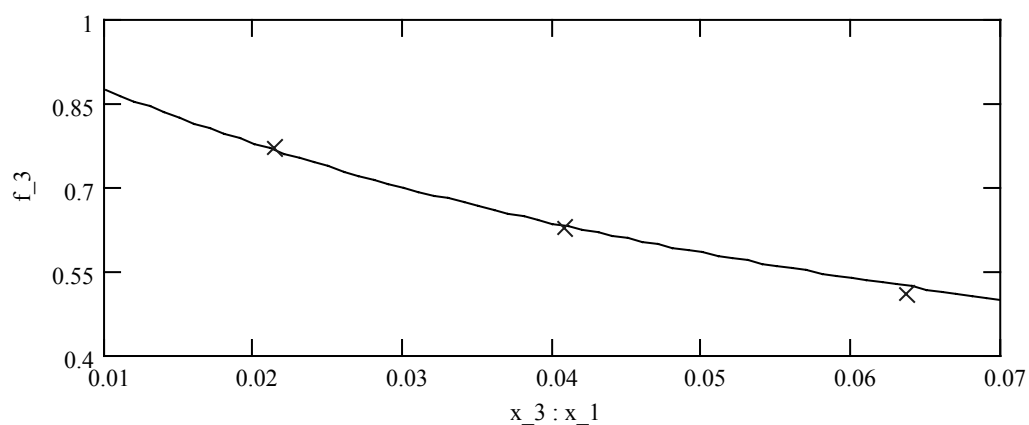


Abb. A-12: Einfluss des Wasserstoffs auf die Katalysatoraktivität

Für den Einfluss des Cokatalysator (Aluminium) Katalysator (Titan) Verhältnis f_{Al} auf die Katalysatoraktivität ergeben sich folgende Werte (Tabelle 21):

n_{Al}/n_{Cat} [mol/mol]	f_{Al}
2,05	0,8066
3,977	0,9005
7,95	1,0066
14,21	0,8999
17,16	0,8074
19,32	0,7071
21,25	0,6026

Tabelle 21: Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Al-Ti-Verhältnis

Durch polynomiale Regression wurde folgende Funktion ermittelt.

$$f_{Al} = a + b \cdot \frac{n_{Al}}{n_{Cat}} + c \cdot \left(\frac{n_{Al}}{n_{Cat}} \right)^2 + d \cdot \left(\frac{n_{Al}}{n_{Cat}} \right)^3 \quad (A-23)$$

(Parameter $a=0,654$, $b=0,086$, $c=-5,988E^{-3}$, $d=8,749E^{-5}$)

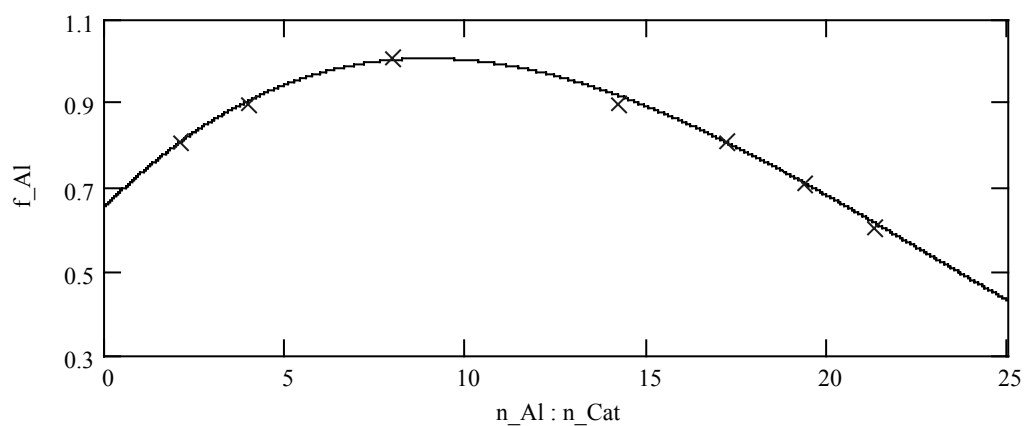


Abb. A-13: Einfluss des Aluminium-Titan-Verhältnis auf die Katalysatoraktivität

Die in Tabelle 22 und in Abb. A-14 dargestellte Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Temperatur f_T

$T [^{\circ}\text{C}]$	f_T
71	0,705
75	0,801
79	0,918
83	0,986
86	1,013

Tabelle 22: Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Temperatur

lässt sich hinreichend genau mit durch den Arrhenius-Ansatz beschreiben [Böhm,110].

$$f_T = a \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{273.15+84} - \frac{1}{273.15+T} \right)} \quad (\text{A-24})$$

(Parameter $a=1$, $E_a=20E^3 [J \cdot \text{mol}^{-1}]$, $R=8,314 [J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}]$)

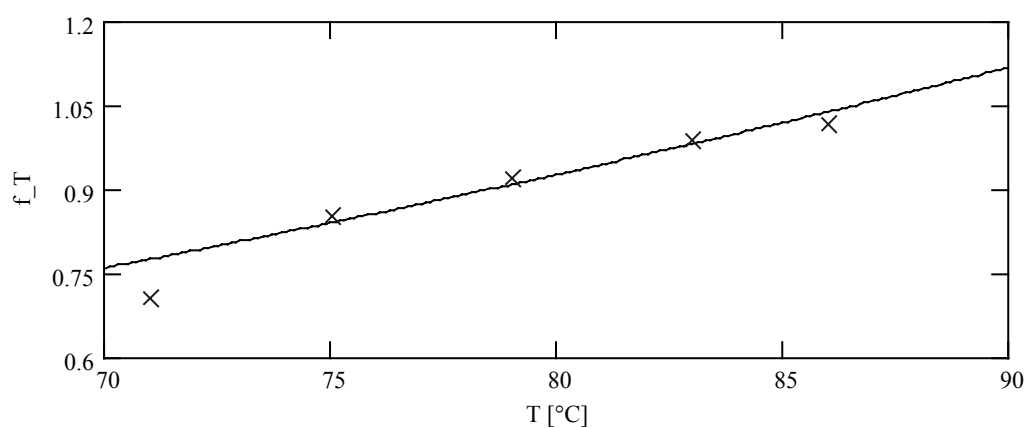


Abb. A-14: Einfluss der Temperatur auf die Katalysatoraktivität

A-11 Naturkonstanten und Umrechnungsfaktoren

Die folgenden Konstanten und Umrechnungsfaktoren wurden im Rahmen der Arbeit verwendet.

Allgemeine Gaskonstante $R = 8314,51 \left[\frac{J}{\text{kmol} \cdot K} \right]$

Druck $1 \text{ Pa} = 1 \left[\frac{N}{\text{m}^2} \right] = 10^{-5} \text{ bar}$

Energie $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ m} \cdot \text{Pa}$

A-12 Umformulierung der Modellgleichungen in Zustandsraumdarstellung

Die folgenden Gleichungen ergeben sich aus der Umformulierung der Modellgleichungen in die Zustandsdarstellung.

$$\begin{aligned} \dot{\hat{x}}_i = & \frac{u_i}{M_i} - x_i \cdot \frac{G_A \cdot V_A}{V - \sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}} - \frac{\hat{x}_{11}}{\hat{x}_{20}} \cdot \sum_{i=1}^m \hat{x}_{i+2m} \cdot M_i} - \\ & k_L a \cdot \left[\frac{\hat{x}_i \cdot \sum_{i=1}^m x_{i+m} \cdot \sum_{i=1}^m R \cdot \hat{x}_i \cdot Z_i}{\left(\sum_{i=1}^m \hat{x}_i \right) \cdot H_i} - \hat{x}_{i+m} \right] \end{aligned} \quad (\text{A-25})$$

$$\begin{aligned} \dot{\hat{x}}_{i+m} = & \frac{u_{i+m}}{M_i} - x_{i+m} \cdot \frac{V_A \cdot (1 - G_A)}{\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}} + \frac{\hat{x}_{11}}{\hat{x}_{20}} \cdot \sum_{i=1}^m \hat{x}_{i+2m} \cdot M_i} + k_L a \cdot \sum_{i=1}^m \hat{x}_{i+m} \cdot \\ & \left[\frac{\hat{x}_i \cdot \sum_{i=1}^m R \cdot \hat{x}_i \cdot Z_i}{\left(\sum_{i=1}^m \hat{x}_i \right) \cdot H_i} - \frac{\hat{x}_{i+m}}{\sum_{i=1}^m \hat{x}_{i+m}} \right] - \left(\hat{x}_{18} \cdot \frac{\hat{x}_{i+m}}{\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}}} \right) \cdot a_1 \end{aligned} \quad (\text{A-26})$$

$$\dot{\hat{x}}_{i+2m} = \frac{u_{i+2m}}{M_i} - \hat{x}_{i+2m} \cdot \frac{V_A \cdot (1 - G_A)}{\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}} + \frac{\hat{x}_{11}}{\hat{x}_{20}} \cdot \sum_{i=1}^m \hat{x}_{i+2m} \cdot M_i} + \frac{\hat{x}_{18} \cdot (k_p f) \cdot \hat{x}_{i+m}}{\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}}} \cdot a_1 \quad (\text{A-27})$$

$$\dot{\hat{x}}_{16} = u_{16} - \hat{x}_{16} \cdot \frac{V_A \cdot (1 - G_A)}{\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}} + \frac{\hat{x}_{11}}{\hat{x}_{20}} \cdot \sum_{i=1}^m \hat{x}_{i+2m} \cdot M_i} \quad (\text{A-28})$$

$$\dot{\hat{x}}_{17} = u_{17} - \hat{x}_{17} \cdot \frac{V_A \cdot (1 - G_A)}{\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}} + \hat{x}_{11} \cdot \sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{S,i}}} \quad (\text{A-29})$$

$$\dot{\hat{x}}_{18} = \dot{u}_{17} \cdot (k_p f)_E - \hat{x}_{18} \cdot \frac{V_A \cdot (1 - G_A)}{\left(\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}} + \frac{\hat{x}_{11}}{\hat{x}_{20}} \cdot \sum_{i=1}^m \hat{x}_{i+2m} \cdot M_i \right)} - \hat{x}_{18} \cdot K_Z \quad (\text{A-30})$$

$$\dot{\hat{x}}_{19} = -\hat{x}_{19}^2 \cdot \left(\frac{M_1 \cdot u_{11}}{1 \cdot 10^{21}} + \left(\left(A + B \cdot \frac{\hat{x}_{2+m}}{\hat{x}_{1+m}} \right) \cdot \frac{\hat{x}_{3+m}}{\hat{x}_{1+m}} \right) \cdot M_1 \cdot \frac{\hat{x}_{18} \cdot \hat{x}_6}{\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}}} - \frac{V_A \cdot (1 - G_A)}{\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}} + \frac{\hat{x}_{11}}{\hat{x}_{20}} \cdot \sum_{i=1}^m \hat{x}_{i+2m} \cdot M_i} \cdot \frac{1}{\hat{x}_{19}} \right) \quad (\text{A-31})$$

$$\dot{\hat{x}}_{20} = \frac{u_{11}}{M_1} \cdot \rho_E + \frac{x_{18} \cdot \hat{x}_6}{\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}}} \cdot \rho_{Korn} - \frac{V_A \cdot (1 - G_A)}{\sum_{i=1}^m \frac{\hat{x}_{i+m} \cdot M_i}{\rho_{L,i}} + \frac{\hat{x}_{11}}{\hat{x}_{20}} \cdot \sum_{i=1}^m \hat{x}_{i+2m} \cdot M_i} \cdot \hat{x}_{20} \quad (\text{A-32})$$

mit $m=5$

Lebenslauf

Name	Otmar Lorenz
Geburtsdatum/-ort	14.05.1961 in Sankt Blasien
1967 - 1976	Grund- und Hauptschule in Rheinfelden
1976 - 1979	Berufsausbildung zum Fernmeldehandwerker in Freiburg
1979 - 1980	Berufsaufbauschule in Bad Säckingen
1980 - 1982	Technische Oberschule in Freiburg
1982 - 1989	Studium der Elektrotechnik mit Fachrichtung "Regelungs- und Steuerungstechnik" an der Universität Karlsruhe
1990 - 1991	Projektingenieur im Bereich Betriebsleittechnik des Ressorts Ingenieurtechnik der Hoechst AG.
1991 - 1996	Projektingenieur im Bereich Systemtechnik des Ressorts Ingenieurtechnik der Hoechst AG.
1996 - 1997	Fachprojektleiter im Bereich „Systemoptimierung“ der Corporate Research & Technology GmbH & Co. KG.
1998 – 1999	Leiter der Fachgruppe "Prozessdatenanalyse und Regelungstechnik" bei der Aventis Research & Technologies GmbH & Co. KG.
seit 2000	Leiter der Technologiegruppe "Prozessregelung und –optimierung" bei der Siemens Axiva GmbH & Co. KG.